

**JP1999152424A**

**1999-6-8**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19) 【発行国】

日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】

公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】

特開平 1 1 - 1 5 2 4 2 4

(43) 【公開日】

平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 6 月 8 日

**Public Availability**

(43) 【公開日】

平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 6 月 8 日

**Technical**

(54) 【発明の名称】

水性顔料分散体の製造方法及び水性着色液

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C09C 3/10

C08J 3/20

3/24

C09D 5/00

11/00

17/00

133/06

【FI】

C09C 3/10

C08J 3/20 C

3/24 Z

C09D 5/00 A

11/00

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11- 152424

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) June 8\*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) June 8\*

(54) [Title of Invention]

**MANUFACTURING METHOD AND AQUEOUS  
COLORATION LIQUID OF AQUEOUS PIGMENT  
DISPERSION**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C09C3/10

C08J3/20

3/24

C09D5/00

11/00

17/00

133/06

[FI]

C09C3/10

C08J3/20C

3/24Z

C09D5/00A

11/00

**JP1999152424A**

**1999-6-8**

17/00

17/00

133/06

133/06

【請求項の数】

[Number of Claims]

9

9

【出願形態】

[Form of Application]

OL

OL

【全頁数】

[Number of Pages in Document]

20

20

**Filing**

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21) 【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平 9 - 3 2 2 8 7 9

Japan Patent Application Hei 9- 322879

(22) 【出願日】

(22) [Application Date]

平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 1 1 月 2 5 日

1997 (1997) November 25\*

**Parties**

**Applicants**

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

0 0 0 0 0 2 8 8 6

000002886

【氏名又は名称】

[Name]

大日本インキ化学工業株式会社

**DAINIPPON INK & AMP; CHEMICALS INC. (DB  
69-057-4512)**

【住所又は居所】

[Address]

東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号

Tokyo Itabashi-ku Sakashita 3-35-58

**Inventors**

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

鷹尾 長幸

Takao Nagayuki

【住所又は居所】

[Address]

茨城県竜ヶ崎市松ヶ丘 3 - 8 - 1 9

Ibaraki Prefecture Ryugasaki City Matsugaoka 3- 8- 19

JP1999152424A

1999-6-8

(72) 【発明者】

【氏名】

関 俊大

【住所又は居所】

茨城県鹿島郡神栖町知手 2 9 7 2 - 8

Agents

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

高橋 勝利

Abstract

(57) 【要約】

【課題】

酸析、再分散等の工程がなく、短い工程で製造でき、しかもエネルギーや労力が削減できる、水性インキ、水性記録液、水性塗料などの水性着色液に好適な水性顔料分散体の製造方法を提供すること。

【解決手段】

架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂(a1)中の酸性基を塩基で中和してなる水溶性樹脂(A1)、顔料(B)及び架橋剤(C)、又は、自己架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂(a2)中の酸性基を塩基で中和してなる水溶性樹脂(A2)及び顔料(B)を、水性媒体中に溶解・分散させて水性分散体を得た後、水溶性樹脂を架橋反応させることにより顔料(B)の周囲に水溶性樹脂の架橋物を析出させる水性顔料分散体の製造方法であって、かつ、上記水溶性樹脂(A1)、(A2)が、架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に析出する量の塩基で酸性基を中和してなる水溶性樹脂である水性顔料分散体の製造方法、及びこの水性顔料分散体を含有してなる水性着色液。

Claims

【特許請求の範囲】

(72) [Inventor]

[Name]

\*\*\*

[Address]

Ibaraki Prefecture Kashima-gun Kamisu-machi Shitte 2972- 8

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Takahashi, Katsutoshi

(57) [Abstract ]

[Problems to be Solved by the Invention ]

acid splitting/analysis, there not to be a redispersion or other step , be able to produce with short step , furthermore it can reduce energy and the labor , offer manufacturing method of preferred aqueous pigment dispersion to aqueous ink , aqueous recording liquid , water based paint or other aqueous coloration liquid .

[Means to Solve the Problems ]

Neutralizing acidic group in hydrophobic resin (a1 ) which possesses cross-linking functional group and acidic group with base , water soluble resin which becomes (A1 ) , pigment (B ) and crosslinking agent (C ) , or, neutralizing acidic group in hydrophobic resin (a2 ) which possesses self crosslinking functional group and acidic group with base , water soluble resin which becomes (A2 ) and in aqueous medium melting & dispersing pigment (B ) , after acquiring aqueous dispersion , With manufacturing method of aqueous pigment dispersion which precipitates crosslinked product of water soluble resin to periphery of pigment (B ) by crosslinking reaction doing water soluble resin , at sametime, above-mentioned water soluble resin (A1 ) , (A2 ) , with step before the crosslinking melts in aqueous medium , but After crosslinking neutralizing acidic group with base of quantity which is precipitated in aqueous medium containing manufacturing method , and this aqueous pigment dispersion of aqueous pigment dispersion which is a water soluble resin which becomes, aqueous coloration liquid . which becomes

[Claim (s )]

## 【請求項 1】

架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂(a1)中の酸性基を塩基で中和してなる水溶性樹脂(A1)、顔料(B)及び架橋剤(C)を水性媒体中に溶解・分散させて水性分散体(I)を得た後、水溶性樹脂(A1)中の架橋性官能基と架橋剤(C)とを架橋反応させることにより顔料(B)の周囲に水溶性樹脂(A1)の架橋物を析出させる水性顔料分散体の製造方法、又は、自己架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂(a2)中の酸性基を塩基で中和してなる水溶性樹脂(A2)及び顔料(B)を水性媒体中に溶解・分散させて水性分散体(II)を得た後、水溶性樹脂(A2)を自己架橋反応させることにより顔料(B)の周囲に水溶性樹脂(A2)の自己架橋物を析出させる水性顔料分散体の製造方法であって、かつ、上記水溶性樹脂(A1)、(A2)が、架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に析出する量の塩基で酸性基を中和してなる水溶性樹脂であることを特徴とする水性顔料分散体の製造方法。

## 【請求項 2】

不揮発分濃度が 20 重量%以下の水性分散体(I)又は(II)を架橋させることにより、顔料(B)の周囲に水溶性樹脂(A1)の架橋物又は水溶性樹脂(A2)の自己架橋物を析出させる請求項 1 記載の製造方法。

## 【請求項 3】

疎水性樹脂(a1)又は疎水性樹脂(a2)が、カルボキシル基を有するアクリル系樹脂である請求項 1 又 2 記載の製造方法。

## 【請求項 4】

疎水性樹脂(a1)又は疎水性樹脂(a2)が、酸価 30~250KOHmg/樹脂固形分 1g の樹脂である請求項 1、2 又は 3 記載の製造方法。

## 【請求項 5】

疎水性樹脂(a1)が架橋性官能基及び酸性基としてカルボキシル基を有する樹脂であり、架橋剤(C)がアミノ基を有する化合物又はエポキシ基を 2 個以上有する化合物である請求項

## [Claim 1]

Neutralizing acidic group in hydrophobic resin (a1) which possesses cross-linking functional group and acidic group with base, water soluble resin which becomes (A1), pigment (B) and in aqueous medium melting & dispersing crosslinking agent (C), after acquiring the aqueous dispersion (I), Neutralizing acidic group in hydrophobic resin (a2) which possesses manufacturing method, or self crosslinking functional group and acidic group of aqueous pigment dispersion which precipitates crosslinked product of water soluble resin (A1) to periphery of pigment (B) due to cross-linking functional group in the water soluble resin (A1) and crosslinking reaction doing crosslinking agent (C) with base, water soluble resin which becomes (A2) and in aqueous medium melting & dispersing pigment (B), after acquiring aqueous dispersion (II), With manufacturing method of aqueous pigment dispersion which precipitates self crosslinked product of water soluble resin (A2) to periphery of pigment (B) by self crosslinking reaction doing water soluble resin (A2), at same time, above-mentioned water soluble resin (A1), (A2), with step before crosslinking melts in aqueous medium, but After crosslinking neutralizing acidic group with base of quantity which is precipitated in aqueous medium manufacturing method. of aqueous pigment dispersion which designates that it is a water soluble resin which becomes as feature

## [Claim 2]

manufacturing method. which is stated in Claim 1 which precipitates crosslinked product of water soluble resin (A1) or self crosslinked product of water soluble resin (A2) to periphery of pigment (B) due to fact that nonvolatile fraction concentration crosslinking does aqueous dispersion (I) or (II) of 20 weight % or less

## [Claim 3]

hydrophobic resin (a1) or hydrophobic resin (a2), manufacturing method. which is stated in Claim 1 and 2 it is a acrylic resin which possesses carboxyl group

## [Claim 4]

hydrophobic resin (a1) or hydrophobic resin (a2), manufacturing method. which is stated in Claim 1, 2 or 3 which is a resin of acid number 30~250KOH mg / resin solid component 1g

## [Claim 5]

hydrophobic resin (a1) with resin which possesses carboxyl group as cross-linking functional group and acidic group, manufacturing method. which is stated in any one of Claim 1 ~4 which is a compound where crosslinking agent (C) has

1~4 のいずれか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 6】

疎水性樹脂(a2)が、カルボキシル基とエポキシ基とを有する樹脂である請求項 1~4 のいずれか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 7】

疎水性樹脂(a1)又は疎水性樹脂(a2)の中和に使用する塩基が、三級アミンである請求項 1~6 のいずれか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1~7 のいずれか 1 つに記載の製造方法で得られた水性顔料分散体を含有してなることを特徴とする水性着色液。

【請求項 9】

水性インキ、水性記録液又は水性塗料である請求項 8 記載の水性記録液。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性塗料、水性インキ、捺染剤、カラーフィルター、水性記録液、の如き水性着色液に有用な水性顔料分散体の製造方法、その水性顔料分散体を使用した水性着色液に関する。

【0002】

【従来の技術】

公害防止や労働衛生の面から、塗料、印刷インキの如き着色剤を使用する業界では水性化指向が強い。

また、情報の記録に用いられるボールペン、サインペン等の文具やインキジェットに代表されるプリンターやプロッター等の記録液は、毒性や衛生の面から水性化が進んでいる。

【0003】

amino group or a compound which 2 or more possesses epoxy group

[Claim 6]

hydrophobic resin (a2 ), manufacturing method . which is stated in any one of Claim 1 ~4 which is a resin which possesses carboxyl group and epoxy group

[Claim 7]

hydrophobic resin (a1 ) or base which is used for neutralization of the hydrophobic resin (a2 ), manufacturing method . which is stated in any one of Claim 1 ~6 which is a tertiary amine

[Claim 8]

Containing aqueous pigment dispersion which is acquired with manufacturing method which is stated in any one of Claim 1 ~7, aqueous coloration liquid . which designates that it becomes as feature

[Claim 9]

aqueous recording liquid . which is stated in Claim 8 which is a aqueous ink , aqueous recording liquid or a water based paint

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards aqueous coloration liquid which uses aqueous pigment dispersion of manufacturing method , of useful aqueous pigment dispersion for aqueous coloration liquid like water based paint , aqueous ink , printing agent , color filter , aqueous recording liquid , .

[0002]

[Prior Art]

From aspect of pollution prevention and work hygiene , with industry which uses colorant like paint , printing ink making aqueous oriented is strong.

In addition, as for printer or plotter or other recording liquid which is represented in ballpoint pen , sign pen or other stationery and ink jet which are used for record of data , making aqueous is advanced from aspect of toxicity and hygiene .

[0003]

これらの用途の要求性能、例えば塗料、インキ、記録液等を作成した場合の顔料の微分散体や長期の貯蔵安定性、塗膜にした場合の耐水性、耐久性や堅牢性、記録液のインクジェットのノズル先での乾燥に対する再分散性等を、満足できる水性顔料分散体の製造方法として、特開平 9-104834 号公報が開示されている。

この製造方法は、カルボキシル基と架橋剤と反応しうる官能基及び/又は自己架橋しうる官能基とを併有する樹脂と、顔料とを混練して微細に分散された水性分散体とし、次いで、酸性化合物でもって PH を中性または酸性にして樹脂を疎水性化することによって顔料に強く固着せしめ(酸析)、次いで、再度塩基性化合物でもってカルボキシル基を中和して水に再分散し、さらに、任意の時期に樹脂を架橋してなる斬新な水性顔料分散体の製造方法である。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記水性顔料分散体の製造方法としては、水性分散体を製造した後、酸析、再分散という工程を通して製造されている。

そのため、製造工程が通常の水性顔料分散体に比べ長く、必要以上にエネルギーや手間がかかるという問題点を生じている。

#### 【0005】

##### 【発明を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、まず、架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂、又は、自己架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂を、架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に析出する量の塩基で酸性基を中和して水溶性樹脂とし、この水溶性樹脂と顔料と、必要により架橋剤とを水性媒体中に溶解・分散させて、水溶性樹脂が溶解し、顔料が分散した水性分散体を得た後、顔料の分散を維持しつつ水溶性樹脂を架橋反応させて顔料の周囲に水溶性樹脂の架橋物を析出させることにより、酸析、再分散という工程がなくとも、顔料の表面に水溶性樹脂の架橋物が固着し、容易に水性顔料分散体が製造

Japan Unexamined Patent Publication Hei

9-104834disclosure is disclosed as manufacturing method of aqueous pigment dispersion which can satisfy the microdispersion of pigment when required performance , for example paint , ink , recording liquid etc of these application was drawn up and water resistance , durability when it makes shelflife , coating of long period and redispersibility etc fordrying with nozzle end of inkjet of fastness , recording liquid .

this manufacturing method functional group and/or self crosslinking which can react with carboxyl group and crosslinking agent kneading resin and pigment which combining do functional group which itcan do to make aqueous dispersion which is dispersed to fine , next, havingwith acidic compound and by fact that to hydrophobicity it converts resin pH to neutral or acidity becoming fixed strongly in the pigment , (acid splitting/analysis), next, For second time having with basic compound , neutralizing carboxyl group , itis a manufacturing method of original aqueous pigment dispersion where redispersion it makes water,furthermore, crosslinking does resin in time of option andbecomes.

#### 【0004】

##### 【Problems to be Solved by the Invention】

But, after producing aqueous dispersion as manufacturing method of above-mentioned aqueous pigment dispersion , acid splitting/analysis, passing by step , redispersion , it isproduced.

Because of that, problem that is caused production step it is long incomparison with conventional aqueous pigment dispersion , requires energy and labor abovenecessity.

#### 【0005】

##### 【Means to Solve the Problems】

In order that above-mentioned problem is solved, result ofrepeating diligent investigation , first, hydrophobic resin , which possesses cross-linking functional group and acidic group or hydrophobic resin which possesses self crosslinking functional group and acidic group , with step before crosslinking it melts these inventors , in aqueous medium , but after crosslinking neutralizing acidic group with base of quantity whichis precipitated in aqueous medium , to make water soluble resin , this water soluble resin and the pigment and, In aqueous medium melting & dispersing crosslinking agent in accordance withnecessary, water soluble resin melts, after acquiring aqueous dispersion which pigment disperses, while maintaining dispersion of pigment , crosslinking reaction doing water soluble resin , acid splitting/analysis, also without being a step ,redispersion by precipitating

できること、架橋に際しては不揮発分濃度が 20 重量%以下の水性分散体が好ましいこと、疎水性樹脂としてはカルボキシル基を有するアクリル系樹脂、例えば酸価 30~250KOHmg/樹脂固形分 1g の樹脂が好ましいこと、このようにして得られた水性顔料分散体は、水性インキ、水性記録液、水性塗料などの水性着色液に用いると好ましいこと等を見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0006】

即ち、本発明は、

1. 架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂(a1)中の酸性基を塩基で中和してなる水溶性樹脂(A1)、顔料(B)及び架橋剤(C)を水性媒体中に溶解・分散させて水性分散体(I)を得た後、水溶性樹脂(A1)中の架橋性官能基と架橋剤(C)とを架橋反応させることにより顔料(B)の周囲に水溶性樹脂(A1)の架橋物を析出させる水性顔料分散体の製造方法、又は、自己架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂(a2)中の酸性基を塩基で中和してなる水溶性樹脂(A2)及び顔料(B)を水性媒体中に溶解・分散させて水性分散体(II)を得た後、水溶性樹脂(A2)を自己架橋反応させることにより顔料(B)の周囲に水溶性樹脂(A2)の自己架橋物を析出させる水性顔料分散体の製造方法であって、かつ、上記水溶性樹脂(A1)、(A2)が、架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に析出する量の塩基で酸性基を中和してなる水溶性樹脂であることを特徴とする水性顔料分散体の製造方法、

## 【0007】

2. 不揮発分濃度が 20 重量%以下の水性分散体(I)又は(II)を架橋させることにより、顔料(B)の周囲に水溶性樹脂(A1)の架橋物又は水溶性樹脂(A2)の自己架橋物を析出させる上記 1 記載の製造方法、

## 【0008】

crosslinked product of water soluble resin to periphery of the pigment, crosslinked product of water soluble resin can become fixed in surface of pigment, can produce aqueous pigment dispersion easily, nonvolatile fraction concentration aqueous dispersion of 20 weight % or less is desirable in case of crosslinking, resin of acrylic resin, for example acid number 30~250KOH mg /resin solid component 1g which possesses carboxyl group as hydrophobic resin is desirable, this requiring, aqueous pigment dispersion which it acquires, when it uses for the aqueous ink, aqueous recording liquid, water based paint or other aqueous coloration liquid, discovering desirable thing etc, this invention reached to completion.

## [0006]

Namely, as for this invention,

Neutralizing 1.cross-linking functional group and acidic group in hydrophobic resin (a1) which possesses the acidic group with base, water soluble resin which becomes (A1), pigment (B) and in aqueous medium melting & dispersing crosslinking agent (C), after acquiring aqueous dispersion (I), Neutralizing acidic group in hydrophobic resin (a2) which possesses manufacturing method, or self crosslinking functional group and acidic group of aqueous pigment dispersion which precipitates crosslinked product of water soluble resin (A1) to periphery of pigment (B) due to cross-linking functional group in the water soluble resin (A1) and crosslinking reaction doing crosslinking agent (C) with base, water soluble resin which becomes (A2) and in aqueous medium melting & dispersing pigment (B), after acquiring aqueous dispersion (II), With manufacturing method of aqueous pigment dispersion which precipitates self crosslinked product of water soluble resin (A2) to periphery of pigment (B) by self crosslinking reaction doing water soluble resin (A2), at same time, above-mentioned water soluble resin (A1), (A2), with step before crosslinking melts in aqueous medium, but After crosslinking neutralizing acidic group with base of quantity which is precipitated in aqueous medium manufacturing method, of aqueous pigment dispersion which designates that it is a water soluble resin which becomes as feature

## [0007]

manufacturing method, which is stated on description above 1 which precipitates crosslinked product of water soluble resin (A1) or self crosslinked product of water soluble resin (A2) to periphery of pigment (B) due to fact that 2.nonvolatile fraction concentration crosslinking do aqueous dispersion (I) or (II) of 20 weight % or less

## [0008]

3. 疎水性樹脂(a1)又は疎水性樹脂(a2)が、カルボキシル基を有するアクリル系樹脂である上記 1 又 2 記載の製造方法、

【0009】

4. 疎水性樹脂(a1)又は疎水性樹脂(a2)が、酸価 30~250KOHmg/樹脂固形分 1g の樹脂である上記 1、2 又は 3 記載の製造方法、

【0010】

5. 疎水性樹脂(a1)が架橋性官能基及び酸性基としてカルボキシル基を有する樹脂であり、架橋剤(C)がアミノ基を有する化合物又はエポキシ基を 2 個以上有する化合物である上記 1~4 のいずれか 1 つに記載の製造方法、

【0011】

6. 疎水性樹脂(a2)が、カルボキシル基とエポキシ基とを有する樹脂である上記 1~4 のいずれか 1 つに記載の製造方法、

【0012】

7. 疎水性樹脂(a1)又は疎水性樹脂(a2)の中和に使用する塩基が、三級アミンである上記 1~6 のいずれか 1 つに記載の製造方法、

【0013】

8. 請求項 1~7 のいずれか 1 つに記載の製造方法で得られた水性顔料分散体含有してなることを特徴とする水性着色液、及び、

【0014】

9. 水性インキ、水性記録液又は水性塗料である請求項 8 記載の水性記録液、

を提供するものである。

【0015】

なお、本発明における酸価は、樹脂固形分 1g を中和するのに必要な水酸化カリウムの mg 量で表す。

【0016】

【発明の実施の形態】

3.hydrophobic resin (a1 ) or hydrophobic resin (a2 ), manufacturing method , which is stated on the description above 1 which is a acrylic resin which possesses carboxyl group and 2

[0009]

4.hydrophobic resin (a1 ) or hydrophobic resin (a2 ), manufacturing method , which is stated on the description above 1 which is a resin of acid number 30~250KOH mg /resin solid component 1g, 2 or 3

[0010]

5.hydrophobic resin (a1 ) with resin which possesses carboxyl group as cross-linking functional group and acidic group , description above manufacturing method , which states 1 which is a compound where crosslinking agent (C ) has amino group or a compound which 2 or more possesses epoxy group - 4 in any one

[0011]

6.hydrophobic resin (a2 ), description above manufacturing method , which states 1 which is a resin which possesses carboxyl group and epoxy group - 4 in any one

[0012]

7.hydrophobic resin (a1 ) or base which is used for neutralization of the hydrophobic resin (a2 ), description above manufacturing method , which states 1 which is a tertiary amine - 6 in any one

[0013]

Containing aqueous pigment dispersion which is acquired with manufacturing method which is stated in any one of 8.Claim 1 ~7, aqueous coloration liquid , which designates that it becomes as feature and,

[0014]

aqueous recording liquid , which is stated in Claim 8 which is 9.aqueous ink , aqueous recording liquid or a water based paint

It is something which is offered.

[0015]

Furthermore, you display acid number in this invention , at mg quantity of potassium hydroxide which is necessary in order to neutralize resin solid component 1g.

[0016]

[Embodiment of the Invention ]



本発明の製造方法のうち水性分散体(I)を用いる方法は、基本的には次の製造工程からなる。

## 【0017】

架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂(a1)中の酸性基の一部又は全てを塩基で中和することにより水溶性化させた水溶性樹脂(A1)と、顔料(B)とを、水性媒体中に、水溶性樹脂(A1)を溶解させると共に、顔料(B)を分散させ、さらに架橋剤(C)を顔料分散前あるいは顔料分散後に添加して、水性分散体(I)を製造する。

この場合、架橋剤(C)は水性媒体中への溶解であっても良いし、分散であっても良い。

次いで、顔料(B)の水性媒体中での分散を維持しつつ、水性分散体(I)にエネルギーを加えることにより、水溶性樹脂(A1)中の架橋性官能基と架橋剤(C)とを架橋させながら顔料表面に水溶性樹脂(A1)の架橋物を析出させる。

析出した架橋物は顔料表面に固着する。

## 【0018】

また、本発明の製造方法のうち水性分散体(II)を用いる方法は、基本的には次の製造工程からなる。

## 【0019】

自己架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂(a2)中の酸性基の一部又は全てを塩基で中和することにより水溶性化させた水溶性樹脂(A2)と、顔料(B)とを、水性媒体中に、水溶性樹脂(A2)を溶解させると共に、顔料(B)を分散させて、水性分散体(II)を製造する。

次いで、顔料(B)の水性媒体中での分散を維持しつつ、水性分散体(II)にエネルギーを加えることにより、水溶性樹脂(A2)中の自己架橋性官能基を自己架橋させながら顔料表面に水溶性樹脂(A2)の架橋物を析出させる。

析出した架橋物は顔料表面に固着する。

## 【0020】

上記の架橋反応による水溶性樹脂(A1)、(A2)の析出は、樹脂の分子量の増大や、架橋反応による樹脂中の極性基の減少等により、樹脂

method which uses inside aqueous dispersion (I) of manufacturing method of this invention consists of following production step in basic .

## [0017]

As to water solubility water soluble resin which is converted (A1) with, pigment (B), in aqueous medium, water soluble resin (A1) is melted by neutralizing part or all of the acidic group in hydrophobic resin (a1) which possesses cross-linking functional group and acidic group with the base, dispersing pigment (B), furthermore adding crosslinking agent (C) before pigment dispersion or after pigment dispersion, it produces aqueous dispersion (I).

In case of this, crosslinking agent (C) is good even with melting to in the aqueous medium and, it is good even with dispersion.

Next, while maintaining dispersion in aqueous medium of pigment (B), while crosslinking doing cross-linking functional group and crosslinking agent (C) in water soluble resin (A1), by adding energy to aqueous dispersion (I), it precipitates crosslinked product of the water soluble resin (A1) to pigment surface.

crosslinked product which it precipitated becomes fixed in pigment surface.

## [0018]

In addition, method which uses inside aqueous dispersion (II) of manufacturing method of this invention consists of following production step in basic .

## [0019]

As to water solubility water soluble resin which is converted (A2) with, pigment (B), in aqueous medium, water soluble resin (A2) is melted by neutralizing part or all of the acidic group in hydrophobic resin (a2) which possesses self crosslinking functional group and acidic group with the base, dispersing pigment (B), it produces aqueous dispersion (II).

Next, while maintaining dispersion in aqueous medium of pigment (B), while self crosslinking doing self crosslinking functional group in water soluble resin (A2), by adding energy to aqueous dispersion (II), it precipitates crosslinked product of water soluble resin (A2) to the pigment surface.

crosslinked product which it precipitated becomes fixed in pigment surface.

## [0020]

With above-mentioned crosslinking reaction water soluble resin (A1), precipitation of (A2), increase of molecular weight of resin and with crosslinking reaction happens by fact

の水に対する溶解度が減少することで起こる。

さらに、顔料表面で樹脂の架橋反応が進み、網目構造が形成され、種々の塗料やインキに対して貯蔵安定性や耐水性が増してくる。

#### 【0021】

疎水性樹脂(a1)、(a2)中の酸性基を中和して樹脂を水溶化させる際に使用する塩基の量としては、中和された樹脂が架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に溶解していた樹脂の析出が起こる量である。

具体的には、水性分散体(I)又は(II)から顔料(B)を除いた系で、疎水性樹脂(a1)又は(a2)の塩基による中和率を変化させた後、架橋させ、架橋物が析出する最大の中和率を求める。

この最大の中和率の前後の塩基の量が、塩基の必要量である。

この場合、顔料が系に存在しないため、析出した中和率より大きい中和率(架橋しても水溶化している状態)でも、架橋物の顔料への吸着による水に対する溶解度の減少が起こるために、架橋物の析出が十分起こる。

#### 【0022】

上記架橋物の析出が起こらない条件では、顔料表面での樹脂の網目化が起きず貯蔵安定性が悪くなる。

また、樹脂の水溶化をさせない条件で架橋させた場合、不溶化した樹脂の架橋による顔料の凝集を起こしたり、顔料表面での樹脂の網目化が起きず、貯蔵安定性が悪くなる。

#### 【0023】

架橋により水溶性樹脂を析出させるのに必要な中和率は、疎水性樹脂(a1)、(a2)の酸価によって異なり、一般に低酸価樹脂では高中和率とすることが、また高酸価樹脂では低中和率とすることが必要であり、これらを架橋反応させることにより架橋物の析出が可能となる。

ここにおいて、低酸価樹脂は比較的耐水性が良好であるが、架橋によりさらに耐水性が向

that solubility for water of resin decrease etc of polar group in resin with, decreases.

Furthermore, crosslinking reaction of resin advances with pigment surface, network structure is formed, shelflife and water resistance increase vis-a-vis various paint and ink.

#### 【0021】

hydrophobic resin (a1), neutralizing acidic group in (a2), resin which is neutralized as quantity of base which you use occasion where dissolving in water it does resin, with step before crosslinking melts in aqueous medium, but it is a quantity where precipitation of the resin which is been dissolving in aqueous medium happens after crosslinking.

Concretely, with system which excludes pigment (B) from aqueous dispersion (I) or (II), hydrophobic resin (a1) or after changing, crosslinking doing neutralization ratio with base of (a2), it seeks maximum neutralization ratio which crosslinked product precipitates.

Quantity of base of front and back of this maximum neutralization ratio, is necessary amount of base.

In case of this, because pigment does not exist in system, because decrease of solubility for water with adsorption to the pigment of crosslinked product happens, precipitation of crosslinked product fully happens even with neutralization ratio (crosslinking doing, dissolving in water state which has been done) which is larger than neutralization ratio which was precipitated.

#### 【0022】

With condition where precipitation of above-mentioned crosslinked product does not happen, network conversion of resin with pigment surface does not occur and shelflife becomes bad.

In addition, when crosslinking it does with condition which does not do dissolving in water of resin, cohesion of pigment does not happen with the crosslinking of resin which insolubilization is done, network conversion of the resin with pigment surface does not occur, shelflife becomes bad.

#### 【0023】

neutralization ratio which is necessary in order to precipitate water soluble resin due to crosslinking, hydrophobic resin (a1), differs in acid number of (a2), it is generally with low acid number resin to make high neutralization ratio, in addition with high acid value resin making low neutralization ratio necessary precipitation of crosslinked product becomes possible by crosslinking reaction doing these.

At this point, low acid number resin relatively water resistance is satisfactory, but furthermore water resistance

上する。

また、高酸価樹脂は、架橋反応後、少量の塩基を添加することにより、顔料表面の親水性化を図ることができる。

これらにより、耐水性の要求される塗料用途から、顔料表面の親水性化による再分散性を要求される記録液等の広い範囲の用途に使用できる水性顔料分散体の製造が可能となる。

【0024】

本発明の製造方法において使用する疎水性樹脂(a1)、(a2)としては、酸性基と、架橋性官能基又は自己架橋性官能基とを有し、かつ酸性基の一部又は全てを塩基で中和することにより水溶化するものであるならば、どのような樹脂であっても差し支えない。

例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ロジン変性樹脂などが挙げられる。

これらの中でも、酸性基の導入の容易さ、あるいは、架橋性官能基又は自己架橋性官能基の導入の容易さの面から、ビニル系樹脂、なかでもアクリル系樹脂が好ましい。

【0025】

本発明の製造方法において使用するビニル系樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル重合体、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体、スチレン-(無水)マレイン酸共重合体、含フッ素アクリル系共重合体などが挙げられる。

また、ポリエステル樹脂としては、例えば、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂などが挙げられる。

これらの樹脂は、適度な水溶性を付与するための酸性基を含有すること、ならびに、樹脂の架橋による析出を起こさせるために、架橋性官能基あるいは自己架橋性官能基を有することが必須である。

【0026】

酸性基は、塩基化合物により中和される基で、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられるが、これらの中では、カルボキシル基が特に好ましい。

【0027】

improves with crosslinking .

In addition, to assure making hydrophilic of pigment surface after crosslinking reaction , by adding base of trace , it is possible high acid value resin .

With these, from paint application where water resistance is required, recording liquid or other which redispersibility is required production of aqueous pigment dispersion which can be used for application of wide range becomes possible with making hydrophilic of the pigment surface .

[0024]

It possesses acidic group and cross-linking functional group or self crosslinking functional group hydrophobic resin which is used in manufacturing method of this invention (a1 ), (a2 ) as, it is something which the dissolving in water is done by at same time neutralizing part or all of acidic group with base , if is, it does not become inconvenient any kind of resin .

You can list for example vinyl resin , polyester resin , polyurethane resin , epoxy resin , rosin modified resin etc.

Among these and from aspect of ease of introduction of the ease , or cross-linking functional group or self crosslinking functional group of introduction of acidic group , the acrylic resin is desirable in vinyl resin , .

[0025]

You can list for example (meth ) acrylic acid ester polymer , (meth ) acrylic acid ester -styrene copolymer , styrene - (anhydride ) maleic acid copolymer , fluorine containing acrylic copolymer etc as vinyl resin which is used in manufacturing method of this invention .

In addition, you can list for example saturated polyester resin , unsaturated polyester resin , alkyd resin etc as polyester resin .

These resin contain acidic group in order to grant suitable water solubility , and, in order to cause precipitation with crosslinking of resin , it is necessary to possess cross-linking functional group or self crosslinking functional group .

[0026]

As for acidic group , in basis which is neutralized by base compound , you can list for example carboxyl group , sulfonic acid group , phosphoric acid group etc, but among these, carboxyl group especially is desirable.

[0027]

架橋性官能基は、架橋剤と反応して架橋結合を形成しうる官能基であり、自己架橋性官能基は、架橋剤なしに架橋結合を形成しうる官能基(以下、「自己架橋性官能基(1)」と略す)、及び架橋剤なしに架橋結合を形成しうる2種以上の官能基の組み合わせ(以下、「自己架橋性官能基(2)」と略す)のことである。

## 【0028】

架橋性官能基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、第3級アミノ基、ブロック化イソシアネート基、エポキシ基、1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基などが挙げられる。

これらの中で、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基が反応性が高く、樹脂に導入し易いことから好ましい。

## 【0029】

次に、架橋性官能基と架橋剤との組み合わせの代表的なものの例を以下に掲げる。

1 架橋性官能基がカルボキシル基の場合、架橋剤としては、アミノ樹脂、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物、1分子中に1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基(シクロカーボネート基とも称する。)を2個以上有する化合物等が挙げられる。

## 【0030】

2 架橋性官能基が水酸基の場合、架橋剤としては、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

## 【0031】

3 架橋性官能基が第3級アミノ基の場合、架橋剤としては、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物、1分子中に1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を2個以上有する化合物等が挙げられる。

## 【0032】

4 架橋性官能基がブロック化イソシアネート基の場合、架橋剤としては、1分子中に水酸基を2個以上有する化合物等が挙げられる。

## 【0033】

5 架橋性官能基がエポキシ基または1,3-ジオ

As for cross-linking functional group, reacting with crosslinking agent, with functional group which can form crosslink bond, as for self crosslinking functional group, functional group which can form crosslink bond in crosslinking agent none (Below, "self crosslinking functional group (1)" with you abbreviate.), and it is combination (Below, "self crosslinking functional group (2)" with you abbreviate.) of functional group of 2 kinds or more which can form crosslink bond in crosslinking agent none.

## 【0028】

As cross-linking functional group, you can list for example carboxyl group, hydroxy group, tertiary amino group, block-forming isocyanate group, epoxy group, 1,3-dioxolane-2-on-4-yl group etc.

Among these, carboxyl group, hydroxy group, epoxy group reactivity is high, is desirable from fact that it is easy to introduce to resin.

## 【0029】

Next, example of representative ones of combination with cross-linking functional group and the crosslinking agent is put out below.

When 1 cross-linking functional group is carboxyl group, 1 and 3-dioxolane-2-on-4-yl group you can list compound etc which 2 or more possesses (It names also cyclic carbonate group.) in compound, 1 molecule which 2 or more possesses epoxy group in amino resin, 1 molecule as crosslinking agent.

## 【0030】

When 2 cross-linking functional group are hydroxy group, you can list amino resin, polyisocyanate compound, blocked polyisocyanate compound etc as crosslinking agent.

## 【0031】

When 3 cross-linking functional group are tertiary amino group, compound etc which 2 or more it possesses 1 and 3-dioxolane-2-on-4-yl group can list in compound, 1 molecule which 2 or more possesses epoxy group in 1 molecule as crosslinking agent.

## 【0032】

When 4 cross-linking functional group are block-forming isocyanate group, you can list compound etc which 2 or more possesses hydroxy group in 1 molecule as crosslinking agent.

## 【0033】

When 5 cross-linking functional group epoxy group or 1 and

キソラン-2-オン-4-イル基の場合、架橋剤としては、1分子中にカルボキシル基を2個以上有する化合物、ポリアミン化合物、ポリメルカプト化合物等が挙げられる。

【0034】

自己架橋性官能基(1)としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基、加水分解性アルコキシシラン基などが挙げられる。

自己架橋性を補強する目的でもって、ラジカル重合性不飽和基を2個以上有する化合物および加水分解性アルコキシシラン基を2個以上有する化合物を各々一部併用することでもできる。

【0035】

加水分解性アルコキシシラン基としては、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン等が挙げられる。

【0036】

また、自己架橋性官能基(2)は、1分子中に反応しうる2種以上の官能基を併有するもので、かかる官能基の組み合わせとしては、例えば、1カルボキシル基とエポキシ基、2カルボキシル基と1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基、3水酸基とブロック化イソシアネート基、4水酸基とN-アルコキシメチルアミド基、5水酸基と加水分解性アルコキシシラン基、6アミノ基とエポキシ基などの組み合わせが挙げられる。

これらの中で、1カルボキシル基とエポキシ基の組み合わせが、反応性と樹脂に導入し易いことから特に好ましい。

【0037】

次に、架橋性官能基や自己架橋性官能基を樹脂に導入する具体的な方法について述べる。

【0038】

酸性基と架橋性官能基がカルボキシル基であるビニル系樹脂は、例えば、カルボキシル基を有するビニル系モノマーを含有する重合性モノマー組成物を共重合する方法によって容易に製造することができる。

カルボキシル基を有するビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、

3-dioxolane -2- on -4- yl group is, you can list compound, polyamine compound, poly mercapto compound etc which 2 or more possesses carboxyl group in 1 molecule as crosslinking agent.

[0034]

self crosslinking functional group (1) as, you can list for example radically polymerizable unsaturated group, hydrolyzable alkoxy silane basis etc.

Having with objective which reinforces self cross-linking behavior, it is possible also each part to jointly use compound which 2 or more possesses radically polymerizable unsaturated group and compound which 2 or more possesses hydrolyzable alkoxy silane basis.

[0035]

As hydrolyzability alkoxy run basis, you can list methacryloxy propyl trimethoxysilane, vinyl triethoxysilane, vinyl trimethoxysilane, vinyl tris (β-methoxy ethoxy) silane etc.

[0036]

In addition, as for self crosslinking functional group (2), being something which functional group of 2 kinds or more which can react in 1 molecule combining is done, for example 1 carboxyl group and epoxy group, 2 carboxyl group and 1 and 3-dioxolane -2- on -4- yl group, 3 hydroxy group and block-forming isocyanate group, 4 hydroxy group and N-alkoxymethyl amide group, 5 hydroxy group and hydrolyzable alkoxy silane basis, you can list 6 amino group and epoxy group or other combination as combination of this functional group.

Among these, 1 carboxyl group and combination of epoxy group, especially are desirable from fact that it is easy to introduce to reactivity and resin.

[0037]

Next, you express concerning exemplary method which introduces cross-linking functional group and self crosslinking functional group into resin.

[0038]

It can produce vinyl resin where acidic group and cross-linking functional group are carboxyl group, easily with method which copolymerizes polymerizable monomer composition which contains the vinyl monomer which possesses for example carboxyl group.

for example acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, fumaric acid, itaconic acid, (anhydride) maleic

クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、(無水)マレイン酸;マレイン酸モノブチルなどのマレイン酸モノアルキル類;イタコン酸モノブチルの如きイタコン酸モノアルキル類などが挙げられる。

## 【0039】

重合性モノマー組成物中に含まれるカルボキシル基を有するビニル系モノマー以外の重合性モノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンの如き芳香族ビニルモノマー類;

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ブトキシメチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸エステル類;酢酸ビニル、安息香酸ビニル、パーサチック酸ビニル、プロピオン酸ビニルの如きビニルエステル類;(メタ)アクリロニトリルの如き重合性ニトリル類;フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンまたはクロロトリフルオロエチレンの如きフッ素原子を有するビニルモノマー類;ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾールの如き第3級アミノ基含有モノマー類;2-(2'-ヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジルメタクリレートの如き紫外線吸収性または酸化防止性を有するモノマー類;N-ビニルピロリドン、グリシジル(メタ)アクリレート、1,3-ジオキサラン-2-オン-4-イルメチル(メタ)アクリレート、1,3-ジオキサラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテル、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドの如きN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド類などの官能基含有モノマー類;2-ホスホオキシエチル(メタ)アクリレート、4-ホス

acid; monobutyl maleate or other maleic acid monoalkyl; you can list itaconic acid monoalkyl like itaconic acid mono butyl etc as the vinyl monomer which possesses carboxyl group.

## 【0039】

As polymerizable monomer other than vinyl monomer which possesses carboxyl group which is included in polymerizable monomer composition, for example styrene, vinyl toluene, al aromatic vinyl monomer type; -methylstyrene way

(meth) acrylic acid ester like methyl (meth) acrylate, ethyl (meth) acrylate, n-butyl (meth) acrylate, isobutyl (meth) acrylate, t-butyl (meth) acrylate, isoamyl (meth) acrylate, 2-ethylhexyl (meth) acrylate, isodecyl (meth) acrylate, lauryl (meth) acrylate, stearyl (meth) acrylate, cyclohexyl (meth) acrylate, butoxy methyl (meth) acrylate, ethoxy diethylene glycol (meth) acrylate, benzyl (meth) acrylate, cetyl (meth) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meth) acrylate, isobornyl (meth) acrylate; polymerizable nitrile like vinyl esters; (meth) acrylonitrile like vinyl acetate, vinyl benzoate, vinyl versatate, vinyl propionate; tertiary amino group-containing monomer like vinyl monomer type; diethyl aminoethyl (meth) acrylate, dimethylamino ethyl (meth) acrylate, N-vinyl imidazole, N-vinyl carbazole which possesses fluorine atom like vinyl fluoride, vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene or chlorotrifluoroethylene; 2-(2'-hydroxy-5-methacryloyl oxyethyl phenyl)-N-alkoxymethyl (meth) acrylamide or other functional group containing monomer like monomer type; N-vinyl pyrrolidone, glycidyl (meth) acrylate, 1,3-dioxolane-2-on-4-yl methyl (meth) acrylate, 1,3-dioxolane-2-on-4-yl methyl vinyl ether, diacetone acrylamide, N-methylol acrylamide, N-butoxy methyl (meth) acrylamide which possesses ultraviolet light-absorbing or the oxidation resistance like 2 H-benzotriazole, 2-hydro C. 4-(2-methacryloyl oxy ethoxy) benzophenone, 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-bipyridyl methacrylate; 2-phospho oxyethyl phosphoric acid group-containing monomer like (meth) acrylate, 4-phospho oxy butyl (meth) acrylate; You can list macromonomer I possess polymerizable unsaturated group in molecule end etc which.

ホオキシブチル(メタ)アクリレートの如き燐酸基含有モノマー類;分子末端に重合性不飽和基を1個有するマクロモノマー類などが挙げられる。

【0040】

上記重合性モノマー組成物の重合方法は、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合など公知の各種重合方法が利用できるが、溶液重合が簡便なので好ましい。

重合開始剤としては、公知の過酸化物やアゾ系化合物が使用できる。

【0041】

また、カルボキシル基を有するビニル系樹脂は、例えば、水酸基を有するビニル系樹脂に、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸などの無水酸を付加反応させる方法によっても製造することができる。

【0042】

水酸基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、水酸基を有するビニル系モノマーを併用することにより容易に製造することができる。

水酸基を有するビニル系モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、「ブラクセル FM-2」や「ブラクセル FA-2」(ダイセル化学工業株式会社製)に代表されるラクトン化合物を付加した(メタ)アクリルモノマー類、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートモノマー類、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートモノマー類、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0043】

第3級アミノ基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、第3級アミノ基を有するビニル系モノマーを併用することにより容易に製造すること

【0040】

Various polymerization method of public knowledge such as suspension polymerization, emulsion polymerization, bulk polymerization, solution polymerization can utilize polymerization method of the above-mentioned polymerizable monomer composition, but because solution polymerization is simple, it is undesirable.

As polymerization initiator, you can use peroxide and azo type compound of public knowledge.

【0041】

In addition, in vinyl resin which possesses for example hydroxy group, it can produce vinyl resin which possesses carboxyl group, even with method which the addition reaction does maleic anhydride, phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, trimellitic acid anhydride or other anhydride acid.

【0042】

When producing vinyl resin which possesses carboxyl group which for example description above is done, it can produce vinyl resin which possesses hydroxy group and carboxyl group, easily by jointly using vinyl monomer which possesses hydroxy group.

for example 2- hydroxyethyl (meth ) acrylate, 2- hydroxypropyl (meth ) acrylate, 4- hydroxybutyl (meth ) acrylate, "Placel FM-2" and you can list (meth ) acrylic monomer type, polyethylene glycol mono (meth ) acrylate monomer type, polypropylene glycol mono (meth ) acrylate monomer type, hydroxyethyl vinyl ether, hydroxybutyl vinyl ether etc which adds lactone compound which is represented in the "Placel FA-2" (Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make) as vinyl monomer which possesses hydroxy group.

【0043】

When producing vinyl resin which possesses carboxyl group which for example description above is done, it can produce vinyl resin which possesses tertiary amino group and carboxyl group, easily by jointly using vinyl monomer which possesses tertiary amino group.

ができる。

第3級アミノ基を有する重合性モノマーとしては、例えば、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0044】

ブロック化イソシアネート基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマーを併用することにより容易に製造することができる。

【0045】

ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマーは、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有する重合性モノマーに公知のブロック剤を付加反応させることによって容易に得ることができる。

あるいは、上述した水酸基とカルボキシル基を有するビニル系樹脂に、イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物を付加反応することによっても容易に製造することができる。

【0046】

イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物は、例えば、ジイソシアネート化合物と公知のブロック剤とをモル比で約 1:1 の割合で付加反応させることによって容易に得ることができる。

【0047】

エポキシ基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、エポキシ基を有する重合性モノマーを併用することにより容易に製造することができる。

エポキシ基を有する重合性モノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマーなどが挙げられる。

【0048】

1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、1,3-ジオキソラン-2-オン-

You can list for example diethyl aminoethyl (meth ) acrylate , dimethylamino ethyl (meth ) acrylate etc as polymerizable monomer which possesses tertiary amino group .

[0044]

When producing vinyl resin which possesses carboxyl group which for example description above is done, it can produce vinyl resin which possesses block-forming isocyanate group and carboxyl group , easily by jointly using polymerizable monomer which possesses blocked isocyanate group .

[0045]

It can acquire polymerizable monomer which possesses blocked isocyanate group , easily by fact that blocking agent of public knowledge addition reaction is done in polymerizable monomer which possesses for example 2-methacryloyl oxyethyl isocyanate or other isocyanate group .

Or, in vinyl resin which possesses hydroxy group and carboxyl group which the description above are done, it can produce easily even by fact that compound which possesses isocyanate group and blocked isocyanate group is done the addition reaction .

[0046]

compound which possesses isocyanate group and blocked isocyanate group with mole ratio approximately 1: at ratio of 1 can acquire blocking agent of for example diisocyanate compound and public knowledge easily by fact that addition reaction it does.

[0047]

When producing vinyl resin which possesses carboxyl group which for example description above is done, it can produce vinyl resin which possesses epoxy group and carboxyl group , easily by jointly using polymerizable monomer which possesses epoxy group .

You can list (meth ) acrylate monomer etc which possesses for example glycidyl (meth ) acrylate , alicyclic epoxy group as polymerizable monomer which possesses epoxy group .

[0048]

1 and 3 -dioxolane -2- on -4- yl group and when producing vinyl resin which possesses carboxyl group which for example description above is done, it can produce vinyl resin which possesses carboxyl group , easily by jointly using



4-イル基を有する重合性モノマーを併用することにより容易に製造することができる。

1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチル(メタ)アクリレート、1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0049】

自己架橋剤官能基(1)としてラジカル重合性不飽和基を有し、さらに酸性基としてカルボキシル基を有するビニル系樹脂は、例えば、1エポキシ基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂に、第1級又は第2級のアミノ基を有するラジカル重合性不飽和基含有モノマーを付加反応せしめる方法、2 水酸基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和基含有モノマー類、あるいは、無水マレイン酸などのラジカル重合性不飽和基を有する無水酸を付加反応せしめる方法、3 カルボキシル基を有するビニル系樹脂に、エポキシ基を有するラジカル重合性不飽和基含有モノマーを付加反応せしめる方法、などによって容易に製造することができる。

【0050】

また、自己架橋性官能基(1)として加水分解性アルコキシシラン基を有し、さらに酸性基としてカルボキシル基を有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン等の加水分解性アルコキシシラン基を有する重合性モノマーを併用すること等により容易に製造することができる。

【0051】

自己架橋性官能基(2)とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、1 エポキシ基を有する重合性モノマーを併用する、2,1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有する重合性モノマーを併用する、3 水酸基を有する重合性モノマーとブロック化イソシアネート基を有する重合性モノマーとを併用する、4 水酸基を有する重合性モノマーと N-アルコキシメチルアミド基を有する重合性モノマーとを併用することによって容

polymerizable monomer which it possesses 1 and 3 -dioxolane -2- on -4- yl group .

You can list for example 1, 3- dioxolane -2- on -4- yl methyl (meth ) acrylate , 1, 3- dioxolane -2- on -4- yl methyl vinyl ether etc as polymerizable monomer which it possesses 1 and 3 -dioxolane -2- on -4- yl group .

[0049]

As for vinyl resin which possesses radically polymerizable unsaturated group self crosslinking agent functional group (1) as, possesses carboxyl group furthermore as acidic group , in vinyl resin which possesses the for example 1 epoxy group and carboxyl group , method addition reaction of doing radically polymerizable unsaturated group containing monomer which possesses amino group of primary or secondary . In 2 hydroxy group and vinyl resin which possesses carboxyl group , method the addition reaction of doing radically polymerizable unsaturated group containing monomer type , which it possesses 2 -methacryloyl oxyethyl isocyanate or other isocyanate group or anhydride acid which possesses maleic anhydride or other radically polymerizable unsaturated group . In vinyl resin which possesses 3 carboxyl group , method addition reaction of doing radically polymerizable unsaturated group containing monomer which possesses epoxy group . Such as with it can produce easily.

[0050]

In addition, it possesses hydrolyzable alkoxy silane basis self crosslinking functional group (1) as, when producing vinyl resin which possesses carboxyl group which for example description above is done, it can produce vinyl resin which possesses carboxyl group furthermore as acidic group , easily by etc jointly using polymerizable monomer which possesses methacryloxy propyl trimethoxysilane , vinyl triethoxysilane , vinyl trimethoxysilane , vinyl tris (  $\beta$ -methoxy ethoxy ) silane or other hydrolyzable alkoxy silane basis.

[0051]

self crosslinking functional group (2) with vinyl resin which possesses carboxyl group , when producing vinyl resin which possesses carboxyl group which for example description above is done, jointly uses polymerizable monomer which possesses 1 epoxy group , polymerizable monomer which jointly uses polymerizable monomer which it possesses, 2, 1 and 3 -dioxolane -2- on -4- yl group possesses 3 hydroxy group and polymerizable monomer which possesses block-forming isocyanate group are jointly used, It can produce easily by fact that polymerizable monomer which possesses 4 hydroxy group and polymerizable monomer

易に製造することができる。

## 【0052】

酸性基と架橋性官能基とがカルボキシル基であるポリエステル樹脂は、例えば、カルボキシル基含有化合物と水酸基含有化合物とを、カルボキシル基が残存するように、熔融法、溶剤法などの公知の方法によって脱水縮合反応を行うことにより製造することができる。

## 【0053】

ポリエステル樹脂は、一塩基酸、多塩基酸の如きカルボキシル基を有する化合物と、ジオール、ポリオールの如き水酸基を有する化合物とを適宜選択して脱水縮合させて得られるもの等が挙げられ、さらに、油脂類または脂肪酸類を使用したものがアルキッド樹脂となる。

## 【0054】

本発明の製造方法で使用するポリエステル樹脂が有するカルボキシル基は、主に、ポリエステル樹脂を構成する二塩基酸以上の多塩基酸に由来する未反応のカルボキシル基である。

## 【0055】

多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、(無水)コハク酸、セバシン酸、ダイマー酸、(無水)マレイン酸、(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸、ヘキサヒドロ(無水)フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸などが挙げられる。

## 【0056】

多塩基酸以外に使用可能なカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、テレフタル酸ジメチルの如き酸の低級アルキルエステル類;安息香酸、p-ターシャリブチル安息香酸、口ジン、水添口ジンの如き一塩基酸類;脂肪酸および油脂類;分子末端に1個又は2個のカルボキシル基を有するマクロモノマー類;5-ソジウムスルfoisophthalic acidおよびそのジメチルエステル類などが挙げられる。

## 【0057】

水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、

which possesses N-alkoxymethyl amide group are jointly used.

## 【0052】

polyester resin where acidic group and cross-linking functional group are carboxyl group, in order for carboxyl group to remain, can produce for example carboxyl group-containing compound and hydroxy group-containing compound, by doing the dehydrating condensation reaction with melt method, solvent method or other known method.

## 【0053】

As for polyester resin, compound and selecting compound which possesses hydroxy group like diol, polyol appropriately, dehydration condensation doing, those etc which are acquired you can list, furthermore, oils which possess carboxyl group like monobasic acid, polybasic acid or those which use fatty acids become the alkyd resin.

## 【0054】

carboxyl group which polyester resin which is used with manufacturing method of this invention has mainly, is unreacted carboxyl group which derives in polybasic acid above dibasic acid which configuration does polyester resin.

## 【0055】

As polybasic acid, you can list for example adipic acid, (anhydride) succinic acid, sebacic acid, dimer acid, (anhydride) maleic acid, (anhydride) phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, tetrahydro (anhydride) phthalic acid, hexahydro (anhydride) phthalic acid, hexahydroterephthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, (anhydride) trimellitic acid, (anhydride) pyromellitic acid etc.

## 【0056】

lower alkyl ester of acid like for example dimethyl terephthalate as compound which possesses the useable carboxyl group other than polybasic acid,; you can list monobasic acid; aliphatic acid and macromonomer which possess carboxyl group of 1 or 2 in oils; molecule end; 5-sodium sulfo isophthalic acid and its dimethyl esters etc like benzoic acid, p-tertiary butyl benzoic acid, rosin, hydrogenated rosin.

## 【0057】

You can list macromonomer 2 possess hydroxy group in polyols; "Cardura E-10" (glycidyl ester of synthetic fatty

プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,5-ペンタンジオール、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物、水添ビスフェノール A、水添ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの如きポリオール類、「カーデュラ E-10」(シェル化学工業株式会社製の合成脂肪酸のグリシジルエステル)などのモノグリシジル化合物類、分子片末端に水酸基を2個有するマクロモノマー類などが挙げられる。

【0058】

また、ポリエステル樹脂を合成する際に、ひまし油、12-ヒドロキシステアリン酸などの水酸基含有脂肪酸または油脂類、ジメチロールプロピオン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラク톤の如きカルボキシル基と水酸基とを有する化合物なども使用できる。

【0059】

さらに、二塩基酸の一部をジイソシアネート化合物に代えることもできる。

【0060】

また、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂は、水酸基を有するポリエステル樹脂に、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸などの無水酸を付加反応せしめる方法によっても製造することができる。

【0061】

水酸基とカルボキシル基とを有するポリエステル樹脂は、例えば、ポリエステル樹脂の脱水縮合反応において、公知の方法に従って、水酸基とカルボキシル基とが残存するように反応させることによって容易に製造することができる。

【0062】

acid of Shell Chemical industry KK make) or other monoglycidyl compounds, molecule single end like diols; glycerine, trimethylolpropane, trimethylol ethane, diglycerin, pentaerythritol, tris hydroxyethyl isocyanurate like alkylene oxide adduct, polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol of alkylene oxide adduct, hydrogenated bisphenol A, hydrogenated bisphenol A of for example ethyleneglycol, neopentyl glycol, propylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, 2-methyl-1,3-propanediol, 2,2-diethyl-1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,3-propanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-cyclohexane dimethanol, 1,5-pentanediol, bisphenol A as compound which possesses hydroxy group, etc which.

【0058】

In addition, when synthesizing polyester resin, also castor oil, 12-hydroxystearic acid or other hydroxy group-containing aliphatic acid oils; dimethylol propanoic acid, p-hydroxybenzoic acid, ε-caprolactone way or can use carboxyl group and compound etc which possesses hydroxy group.

【0059】

Furthermore, it is possible also to replace portion of dibasic acid to diisocyanate compound.

【0060】

In addition, in polyester resin which possesses hydroxy group, it can produce polyester resin which possesses carboxyl group, even with method which the addition reaction does maleic anhydride, phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, trimellitic acid anhydride or other anhydride acid.

【0061】

Following to known method in dehydrating condensation reaction of for example polyester resin, in order for the hydroxy group and carboxyl group to remain, it can produce polyester resin which possesses hydroxy group and carboxyl group, easily by fact that it reacts.

【0062】

第3級アミノ基とカルボキシル基とを有するポリエステル樹脂は、例えば、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン等の第3級アミノ基と水酸基とを有する化合物を、ポリエステル樹脂を製造する際のアルコール成分として使用することによって容易に製造することができる。

## 【0063】

自己架橋性官能基(1)としてラジカル重合性不飽和基を、酸性基としてカルボキシル基を有するポリエステル樹脂は、例えば、1 水酸基とカルボキシル基とを有するポリエステル樹脂に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和基含有モノマー類、あるいは、無水マレイン酸などのラジカル重合性不飽和基を有する無水酸を付加反応せしめる方法、2 カルボキシル基を有するポリエステル樹脂に、エポキシ基を有する重合性モノマー類を付加反応せしめる方法、3 酸成分として無水マレイン酸などのラジカル重合性不飽和基含有モノマーを使用してポリエステル樹脂を合成する方法、等によって容易に製造することができる。

## 【0064】

本発明の製造方法で使用するカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂は、例えば、カルボキシル基を導入する成分としてのジメチロールプロピオン酸の如きカルボキシル基と水酸基とを有する化合物を含有するポリオール成分と、ポリイソシアネート成分とを反応させることによって、容易に製造することができる。

## 【0065】

ポリオール成分としては、ポリエステル樹脂の製造方法において掲げたジオール成分のほか、必要に応じて、3 官能以上のポリオール化合物を使用することもできる。

## 【0066】

ポリイソシアネート成分としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添

polyester resin which possesses tertiary amino group and carboxyl group, when producing the polyester resin, can produce compound which possesses for example triethanolamine, N-methyl diethanolamine, N, N-dimethyl ethanolamine or other tertiary amino group and hydroxy group, easily by fact that you use as alcohol component.

## 【0063】

self crosslinking functional group (1) as as for polyester resin which possesses carboxyl group with the radically polymerizable unsaturated group, as acidic group, in polyester resin which possesses for example 1 hydroxy group and the carboxyl group, method addition reaction of doing radically polymerizable unsaturated group containing monomer type, which it possesses 2-methacryloyl oxyethyl isocyanate or other isocyanate group or anhydride acid which possesses maleic anhydride or other radically polymerizable unsaturated group. In polyester resin which possesses 2 carboxyl group, method addition reaction of doing polymerizable monomer which possess epoxy group. Using maleic anhydride or other radically polymerizable unsaturated group containing monomer as 3 acid component, method of synthesizing polyester resin. Such as with it can produce easily.

## 【0064】

polyurethane resin which possesses carboxyl group which is used with manufacturing method of this invention, by fact that it reacts, can produce polyol component and the polyisocyanate component which contain compound which possesses carboxyl group and hydroxy group like dimethylol propanoic acid as component which introduces for example carboxyl group easily.

## 【0065】

As polyol component, other than diol component which was put out in manufacturing method of polyester resin, it can also use polyol compound of according to need, trifunctional or greater.

## 【0066】

As polyisocyanate component, other than diisocyanate compound like for example 2, 4- toluene diisocyanate, 2, 6-toluene diisocyanate, 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, 1, 5-naphthalene diisocyanate, meta xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, hydrogenated tolylene diisocyanate, hydrogenated 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, hydrogenated meta xylylene

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添メタキシリレンジイソシアネート、粗製 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如きジイソシアネート化合物のほか、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートの如きポリイソシアネート化合物も使用できる。

【0067】

ポリウレタン樹脂の製造は、常法に従えばよい。

例えば、イソシアネート基と反応しない不活性な有機溶剤溶液中で、室温又は 40~100 deg C 程度の温度で付加反応を行うのが好ましい。

その際、ジブチル錫ジラウレート等の公知の触媒を使用しても良い。

【0068】

ポリウレタン樹脂を製造する際の反応系には、ジアミン、ポリアミン、N-メチルジエタノールアミンの如き N-アルキルジアルカノールアミン、ジヒドrazil化合物などの公知の鎖伸長剤も使用できる。

【0069】

水酸基とカルボキシル基とを有するポリウレタン樹脂は、例えば、ポリウレタン樹脂を製造する際に、イソシアネート基よりも水酸基が多くなる割合で反応させることにより容易に製造することができる。

あるいは、カルボキシル基と末端イソシアネート基とを有するポリイソシアネート樹脂に、1 分子中に水酸基を 2 個以上有する化合物を付加反応させることによっても容易に製造することができる。

【0070】

第 3 級アミノ基とカルボキシル基とを有するポリウレタン樹脂は、例えば、ポリオール成分の一部として N-メチルジエタノールアミンなどの N-アルキルジアルカノールアミンを使用することにより容易に製造することができる。

【0071】

ブロック化イソシアネート基とカルボキシル基とを有するポリウレタン樹脂は、例えば、カルボキシル基と末端イソシアネート基とを有するポリイソシアネート樹脂に、公知のブロック剤を付加反応させることにより容易

diisocyanate, crude 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, you can use also polyisocyanate compound like polymethylene polyphenyl isocyanate.

【0067】

Production of polyurethane resin conventional method you should have followed.

In inert organic solvent solution which does not react with for example isocyanate group, room temperature or it is desirable to do addition reaction with temperature of 40 - 100 deg C extent.

That time, it is good using catalyst of dibutyl tin dilaurate or other public knowledge.

【0068】

When producing polyurethane resin, you can use also chain extender of N-alkyl dialkanol amine; dihydrazide compound or other public knowledge like diamine, polyamine, N-methyl diethanolamine for reaction system.

【0069】

When producing for example polyurethane resin, it can produce polyurethane resin which possesses the hydroxy group and carboxyl group, easily by reacting at ratio where hydroxy group becomes many in comparison with isocyanate group.

Or, in polyisocyanate resin which possesses carboxyl group and end isocyanate group, it can produce easily even by fact that compound which 2 or more possesses hydroxy group in 1 molecule is done addition reaction.

【0070】

It can produce polyurethane resin which possesses tertiary amino group and carboxyl group, easily by using N-methyl diethanolamine or other N-alkyl dialkanol amine as portion of for example polyol component.

【0071】

In polyisocyanate resin which possesses for example carboxyl group and end isocyanate group, it can produce polyurethane resin which possesses block-forming isocyanate group and carboxyl group, easily by fact that blocking agent of public knowledge is done addition reaction.

に製造することができる。

【0072】

エポキシ基とカルボキシル基とを有するポリウレタン樹脂は、例えば、カルボキシル基と末端イソシアネート基とを有するポリイソシアネート樹脂に、水酸基とエポキシ基とを有する化合物を付加反応させることによって容易に製造することができる。

【0073】

水酸基とエポキシ基とを有する化合物としては、例えば、グリシドール、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0074】

自己架橋性官能基(1)としてラジカル重合性不飽和基を、酸性基としてカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂は、例えば、末端イソシアネート基を有するポリイソシアネート樹脂に、前述した如き水酸基を有する重合性モノマー類、及びグリセロールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどの水酸基とラジカル重合性不飽和基とを有する化合物を付加反応せしめる方法等によって容易に製造することができる。

【0075】

自己架橋性官能基(1)として加水分解性アルコキシシラン基を、酸性基としてカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂は、例えば、末端イソシアネート基を有するポリイソシアネート樹脂に、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランの如きイソシアネート基と反応する活性水素を有するシランカップリング剤を付加反応させる方法等により容易に製造することができる。

【0076】

酸性基と架橋性官能基又は自己架橋性官能基とを有する疎水性樹脂(a1)、(a2)中の酸性基の量は、酸価が 30~300KOHmg/g の範囲となる量が好ましく、50~250KOHmg/g の範囲となる量がより好ましい。

[0072]

In polyisocyanate resin which possesses for example carboxyl group and end isocyanate group, it can produce polyurethane resin which possesses epoxy group and carboxyl group, easily by fact that compound which possesses hydroxy group and epoxy group is done the addition reaction.

[0073]

You can list diglycidyl ether etc of for example glycidol, glycerine diglycidyl ether, trimethylolpropane diglycidyl ether, bisphenol A as compound which possesses hydroxy group and epoxy group.

[0074]

self crosslinking functional group (1) as as for polyurethane resin which possesses carboxyl group with the radically polymerizable unsaturated group, as acidic group, in polyisocyanate resin which possesses for example end isocyanate group, the polymerizable monomer, and it can produce easily with glycerol mono (meth) acrylate, trimethylolpropane di (meth) acrylate, pentaerythritol triacrylate or other hydroxy group and addition reaction does compound which possesses radically polymerizable unsaturated group method etc which possess kind of hydroxy group which is mentioned earlier.

[0075]

self crosslinking functional group (1) as in polyisocyanate resin which possesses for example end isocyanate group, it can produce polyurethane resin which possesses carboxyl group with hydrolyzable alkoxy silane basis, as acidic group, easily the;  $\gamma$ -mercapto propyl trimethoxysilane, the;  $\gamma$ -mercapto propyl methyl dimethoxy silane, the;  $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane, with method etc which addition reaction does silane coupling agent which possesses active hydrogen which can react with isocyanate group the;  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane way.

[0076]

hydrophobic resin which possesses acidic group and cross-linking functional group or self crosslinking functional group (a1), as for quantity of acidic group in (a2), quantity where acid number becomes range of 30 - 300 KOH mg/g is desirable, quantity which becomes range of 50 - 250 KOH

酸価が 300KOHmg/g を越えると、親水性が高くなり過ぎるため、架橋したとしてもその樹脂は水に対して水溶化する傾向にあり、また、酸価が 30KOHmg/g よりも低いと、水溶化しにくくなる傾向があるので、使用に際しては注意を要する。

## 【0077】

本発明で使用する疎水性樹脂(a1)、(a2)が、ビニル系樹脂又はポリウレタン樹脂である場合、数平均分子量が 3,000~20,000 の範囲にあるものが好ましい。

数平均分子量が 3,000 よりも低いと、被覆剤に使用した時、被塗物が脆くなる傾向にあり、また、数平均分子量が、20,000 よりも高いと、微細な顔料分散体を得にくくなる傾向があるので、使用に際しては注意を要する。

## 【0078】

本発明で使用する疎水性樹脂(a1)、(a2)が、ポリエステル樹脂である場合、分子量は、ポリエステル樹脂が分岐型であることがほとんどなので、線状のビニル系樹脂などの場合とは異なり、数平均分子量が小さくとも重量平均分子量は大きいので、被膜としての充分なる強靱性を有する。

従って、ポリエステルの樹脂の数平均分子量は、1,000~20,000 の範囲にあるものが好ましく、重量平均分子量は、5,000~100,000 の範囲にあるものが好ましい。

## 【0079】

本発明で使用する顔料(B)は、無機顔料や体質顔料も使用できるが、カーボンブラックや有機顔料が特に好ましい。

## 【0080】

有機顔料の代表的なものとしては、例えば、キナクリドン系顔料、キナクリドンキノ系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラキノン系顔料、チオインジゴ系顔料、ベンツイミダゾロン系

mg/g is more desirable.

When acid number exceeds 300 KOH mg/g, because hydrophilicity becomes too high, assuming, that crosslinking it did, as for resin there to be a tendency which dissolving in water it does vis-a-vis water, in addition, when the acid number it is low in comparison with 30 KOH mg/g, because dissolving in water to do there is a tendency which it becomes difficult, it requires caution at time of use.

## 【0077】

When hydrophobic resin which is used with this invention (a1), (a2), it is a vinyl resin or a polyurethane resin, those where number-average molecular weight is a range 3,000 - 20,000 are desirable.

When number-average molecular weight when it is low when, using for coating agent in comparison with 3,000, there to be a tendency where item being painted becomes brittle, in addition, number-average molecular weight, is high in comparison with 20,000, because to obtain microscopic pigment dispersion there is a tendency which becomes difficult, caution is required at time of use.

## 【0078】

When hydrophobic resin which is used with this invention (a1), (a2), it is a polyester resin, because as for molecular weight, fact that polyester resin is branched type is the majority, because number-average molecular weight to be small also as for weight average molecular weight is large unlike vinyl resin or other case of linear state, it possesses satisfactory strength as the coating.

Therefore, as for number-average molecular weight of polyester resin, those which is range of 1,000 - 20,000 are desirable, as for weight average molecular weight, those which is range 5,000 - 100,000 are desirable.

## 【0079】

pigment (B) which is used with this invention can use also inorganic pigment and extender, but carbon black and organic pigment especially are desirable.

## 【0080】

Making representative ones of organic pigment, you can list for example quinacridone type pigment, quinacridone quinone type pigment, dioxazine type pigment, phthalocyanine type pigment, anthrapyrimidine type pigment, anthanthrone type pigment, indanthrone type pigment, flavanthrone type pigment, perylene type pigment, diketopyrrolopyrrole type pigment, perinone pigment, quinophthalone type pigment, anthraquinone type pigment, thioindigo type pigment, benzimidazolone type pigment,

顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリン系顔料、アゾメチン系顔料又はアゾ系顔料などが挙げられる。

【0081】

また、カーボンブラックとしては、中性、酸性、塩基性カーボン等が挙げられる。

【0082】

本発明で使用する顔料(B)は、粉末であっても固形化されたものであってもよいし、あるいは、水性スラリーやブレスケーキといった水に分散した状態の顔料も使用できる。

【0083】

本発明で使用する塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの如き無機塩基、アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリンの如き有機アミンなどが挙げられる。

さらに、好ましい塩基としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン等の3級アミンである。

【0084】

次に、本発明における製造工程の一例を順次述べる。

【0085】

まず、疎水性樹脂(a1)、(a2)が、架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に析出するようになる塩基量を把握する。

具体的には、水性分散体(I)、(II)から顔料(B)を除いた系、例えば、疎水性樹脂(a1)と架橋剤(C)と塩基と水、さらに必要により水溶性有機溶剤とからなる系、あるいは疎水性樹脂(a2)と塩基と水と、さらに必要により水溶性有機溶剤とからなる系において、塩基の量を変えて酸性基の中和率を変化させたものを準備し、それぞれ架橋させて、架橋による架橋物の析出の状態を観察し、架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に析出するようになる塩基量を把握する。

isoindoline pigment , isoindolinone type pigment , azomethine type pigment or the azo dye etc.

[0081]

In addition, you can list neutral , acidity , basic carbon etc as carbon black .

[0082]

pigment ( B ) which is used with this invention and in may be something which solidifying is done and, or, you can use also pigment of the state which is dispersed to water such as aqueous slurry and press cake . powder

[0083]

You can list organic amine etc like inorganic base , ammonia , triethylamine , tributyl amine , monoethanolamine , dimethyl ethanolamine , diisopropanolamine , triethanolamine , morpholine like for example sodium hydroxide , potassium hydroxide as base which is used with this invention .

Furthermore, it is a triethylamine , tributyl amine , dimethylamino ethanol , triethanolamine or other tertiary amine as desirable base .

[0084]

Next, one example of production step in this invention is expressed sequential .

[0085]

First, hydrophobic resin (a1 ) , (a2 ) , with step before crosslinking melts in aqueous medium , but after crosslinking it precipitates in aqueous medium , amount of base which groans is grasped.

Concretely, changing quantity of base , in system which consists of water soluble organic solvent system or hydrophobic resin which consists of water soluble organic solvent aqueous dispersion ( I ) , system and for example hydrophobic resin which exclude pigment ( B ) from the ( II ) (a1 ) with crosslinking agent ( C ) with base and water, furthermore in accordance with necessary (a2 ) with base and water and, furthermore in accordance with necessary, neutralization ratio of acidic group it prepares those which change, Respectively, crosslinking doing, you observe state of precipitation of crosslinked product with crosslinking , with step before crosslinking melt in aqueous medium , but after crosslinking it precipitates in aqueous medium , amount of base which groans is grasped.



通常、架橋物が析出した最大の塩基量が採用される。

【0086】

次いで、通常の場合、上記条件の塩基の量により中和されて水溶化された水溶性樹脂(A1)、(A2)の水溶液中に、顔料(B)を分散させる。

この場合に、架橋剤(C)は、顔料の分散前あるいは分散後に添加する。

その時期は、顔料(B)の表面に架橋剤(C)が存在する確立が高いことから分散前がより好ましい。

【0087】

さらに、顔料(B)分散時に少量の水溶性有機溶剤を添加しておく、泡立ちが少なく、顔料(B)に対する樹脂の濡れ性が良くなるので好ましい。

【0088】

顔料(B)を分散させるには、まず、粉末あるいは固形の顔料を、水溶性樹脂(A1)又は(A2)の水溶液と共に、ボールミルやサンドグラインダー、コロイドミル、ダイノミル等のビーズミルなどの公知の分散機を使用して微細に分散させる。

【0089】

上記で使用する水溶性有機溶剤は、特に限定はないが、水溶性樹脂(A1)、(A2)に対する溶解性が良く、該水溶性樹脂の合成上も問題がないもの、蒸気圧が水より高く脱溶剤を行い易いものが好ましい。

そのような水溶性有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

【0090】

上記以外に顔料(B)の分散を補助する目的をもって、顔料分散剤や湿潤剤を使用用途の性能を低下させない範囲で併用することもできる。

【0091】

顔料(B)を分散させる際、あるいは、分散させた後に、顔料(B)以外の物質、例えば、染料、

maximum amount of base which usually, crosslinked product precipitated is adopted.

[0086]

Next, in case of conventional, being neutralized by quantity of the base of above-mentioned condition, water soluble resin which dissolving in water is done(A1), it disperses pigment (B) in aqueous solution of (A2).

In case of this, crosslinking agent (C) adds before dispersing pigment or after dispersing.

As for time, front of dispersing is more desirable from fact that establishment where crosslinking agent (C) exists in surface of the pigment (B) is high.

[0087]

Furthermore, when water soluble organic solvent of trace is added at time of pigment (B) dispersion, bubbling to be little, because wettability of resin for pigment (B) becomes good it is desirable.

[0088]

pigment (B) is dispersed, first, pigment of powder or solid, water soluble resin (A1) or with aqueous solution of (A2), using dispersing machine of ball mill and sand grinder, colloid mill, dynomill or other bead mill or other public knowledge, it disperses to fine.

[0089]

As for water soluble organic solvent which is used at description above, there is notespecially limitation. Those to which water soluble resin (A1), solubility for (A2) is good, in regard to synthesis of said water soluble resin is not problem. Those where vapor pressure is easy to do solvent removal more highly than the water are desirable.

As that kind of water soluble organic solvent, you can list for example acetone, methylethyl ketone, methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, ethylacetate, tetrahydrofuran etc.

[0090]

Having with objective which assists dispersion of pigment (B) other than description above, pigment dispersing agent and humectant also to jointly use in range which does not decrease it is possible performance of application.

[0091]

When dispersing pigment (B), or, after dispersing, it is possible also to add curing catalyst, rust inhibitor, fragrance,

酸化防止剤、紫外線吸収剤、被覆剤バインダーの硬化触媒、防錆剤、香料、薬剤などを添加することもできる。

【0092】

水溶性樹脂(A1)、(A2)と顔料(B)との割合は、顔料(B)100重量部に対して、該水溶性樹脂の固形分で5~300重量部の範囲が好ましく、10~200重量部の範囲が特に好ましい。

樹脂固形分の割合が5重量部よりも少ない場合、顔料を充分微細に分散しにくくなる傾向にあり、また、300重量部よりも多い場合、分散体中の顔料の割合が少なくなり、水性塗料やインキ、記録液等に使用するとき、配合設計上の余裕がなくなる傾向があるので、使用に際しては注意を要する。

【0093】

また、水溶性有機溶剤は、顔料100重量部に対して200重量部以下が好ましく、5~100重量部の範囲がより好ましい。

【0094】

本発明における水溶性樹脂(A1)、(A2)の架橋は、水、さらに必要により水溶性有機溶剤等からなる水性媒体中への該水溶性樹脂の溶解と顔料(B)の分散を行い、水性分散体(I)、(II)とした後、常圧下あるいは加圧下での加熱やエネルギー線の照射等により行う。

この場合、触媒や重合開始剤の存在下で架橋させても良い。

架橋を行う場合の水性分散体(I)、(II)中の不揮発分濃度は、水性分散液中の不揮発分濃度が高い場合、分散された顔料間の距離が短く架橋により顔料同士を凝集させることがあるため、予め水等を加えることにより調製し、20重量%以下の範囲としておくが好ましく、2~10重量%の範囲がより好ましい。

【0095】

カルボキシ基とエポキシ基による自己架橋、水酸基とN-アルコキシメチルアミド基による自己架橋、加水分解性アルコキシシラン基による自己架橋は、例えば、常圧下あるいは加圧下で50~150 deg Cでの加熱による架

drug etc of substance, for example dye, antioxidant, ultraviolet absorber, coating agent binder other than pigment (B).

[0092]

water soluble resin (A1), (A2) with pigment (B) with as for ratio, range of 5 - 300 parts by weight is desirable with solid component of said water soluble resin pigment (B) vis-a-vis 100 parts by weight, range of 10 - 200 parts by weight especially is desirable.

When ratio of resin solid component when it is little in comparison with 5 parts by weight, to disperse pigment to satisfactory fine there to be a tendency which becomes difficult, in addition, when it is many in comparison with 300 parts by weight, ratio of pigment in dispersion to decrease, using for water based paint and ink, recording liquid etc, because there is a tendency where on compounding design Yutaka is gone excessively, Caution is required at time of use.

[0093]

In addition, as for water soluble organic solvent, 200 parts by weight or less are desirable vis-a-vis the pigment 100 parts by weight, range of 5 - 100 parts by weight is more desirable.

[0094]

Melts said water soluble resin to in aqueous medium which water soluble resin in this invention (A1), the crosslinking of (A2) consists of water and furthermore in accordance with necessary, water soluble organic solvent etc, and disperses pigment (B), aqueous dispersion (I), (II) with after doing, under ambient pressure or under pressurizing does with heating and irradiating etc irradiation.

In case of this, crosslinking it is good doing under existing of the catalyst and polymerization initiator.

aqueous dispersion when crosslinking is done (I), when nonvolatile fraction concentration in aqueous dispersion is high, distance between pigment which is dispersed with crosslinking shortly pigment because there are times when it coheres, it manufactures nonvolatile fraction concentration in (II), by beforehand adding water etc, makes range of 20 weight % or less but it is desirable, Range of 2 - 10 weight % is more desirable.

[0095]

With carboxyl group and epoxy group with self crosslinking, hydroxy group and N-alkoxymethyl amide group in self crosslinking, hydrolyzable alkoxy silane basis as for self crosslinking, under for example ambient pressure or under pressurizing you can list crosslinking with heating with 50 -

橋が挙げられる。

この際、触媒を使用することも推奨できる。

【0096】

ラジカル重合性不飽和基による自己架橋の場合、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウムなどの水溶性の重合開始剤を添加して、さらには、重合をレドックス系にして、50~90 deg C 程度の温度で架橋することができる。

【0097】

一方、架橋剤(C)を使用しての架橋は、常圧下 50~100 deg C での加熱による架橋が好ましいが、場合により、加圧下 100~150 deg C 程度で架橋することもできる。

この際に触媒を使用することも推奨できる。

【0098】

かかる架橋剤としては、水溶性若しくは水分散性のものが好ましく、例えば、アミノ樹脂、分子内にエポキシ基を 2 個以上有する化合物等が挙げられる。

【0099】

アミノ樹脂としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などが代表的なもので、ホルムアルデヒドでメチロール化した後、メタノールやブタノールでエーテル化されたものが挙げられる。

【0100】

エポキシ基を 2 個以上有する化合物としては、エポキシ樹脂と称する各種のポリグリシジルエーテル類、ポリグリシジルエステル類、及びグリシジルメタアクリレートなどのエポキシ基を有する重合性モノマーを共重合したビニル系樹脂等が挙げられる。

【0101】

水溶性樹脂(A1)、(A2)と架橋剤(C)との配合割合は、固形分重量比でもって、概ね、30:70~95:5 の範囲が好ましく、40:60~90:10 の範囲が特に好ましい。

【0102】

さらに、上記で得られた水性顔料分散体は、その使用用途により、蒸留によって有機溶剤を回収し不揮発分濃度を高めるため濃縮して

150 deg C.

At time of this , it can recommend also fact that the catalyst is used.

【0096】

With radically polymerizable unsaturated group in case of self crosslinking , adding potassium persulfate , ammonium persulfate or other water soluble polymerization initiator , furthermore, crosslinking it is possible with temperature of 50 - 90 deg C extent with polymerization as redox system .

【0097】

On one hand, using crosslinking agent (C) , as for crosslinking , crosslinking is desirable with heating with 50 - 100 deg C under ambient pressure , but from when, under pressurizing crosslinking it is possible also at 100 - 150 deg C extent to do.

It can recommend also fact that catalyst is used this occasion.

【0098】

As this crosslinking agent , you can list compound etc where things such as the water solubility or water dispersibility is desirable, 2 or more possesses epoxy group in the for example amino resin , intramolecular .

【0099】

As amino resin , with representative ones, with formaldehyde methylolation after doing, those which etherification are done you can list melamine resin , urea resin , benzoguanamine resin etc with the methanol and butanol .

【0100】

Various polyglycidyl ether which are named epoxy resin as compound which 2 or more possesses epoxy group , you can list poly glycidyl esters , and vinyl resin etc which copolymerizes polymerizable monomer which possesses glycidyl methacrylate or other epoxy group .

【0101】

water soluble resin (A1) , (A2) with crosslinking agent (C) with as for proportion , having with solid component weight ratio , in general, 30: 70 - 95: range of 5 is desirable, 40: 60 - 90: range of 10 especially is desirable.

【0102】

Furthermore, aqueous pigment dispersion which is acquired at description above the organic solvent recovers with distillation with application , in order to raise the nonvolatile

もかまわない。

【0103】

また、得られた水性顔料分散体は、顔料の体積平均粒子径が 500nm 以下のものが好ましく、10~500nm の範囲がより好ましい。

体積平均粒子径が 500nm よりも大きいと、被塗物の光沢や、発色性、着色力の良いものが得られなくなる傾向にあり、筆記具等の記録液においてはノズルでの詰まりが生じることがある。

また、10nm よりも小さくすることは非常に困難で現実的ではない。

【0104】

本発明の製造方法で得られる水性顔料分散体を用いた水性着色液としては、例えば、自動車、塗装鋼板、建材、缶等の水性塗料、繊維を染色する捺染剤、グラビアインキ、フレキシインキ等の水性インキ、水性ボールペン、万年筆、水性サインペン、水性マーカー等の筆記具用インキ、バブルジェット方式、サーマルジェット方式、ピエゾ方式等のオンデマンドタイプのインクジェットプリンター用の水性記録液、液晶テレビ、ラップトップ型のパソコン等に使用されるカラーフィルタ用の分散液等が挙げられるが、これらの用途に限られるものではない。

【0105】

上記水性着色液は、本発明の製造方法によって得られる水性顔料分散体、塗膜形成性樹脂、その硬化剤、各種助剤、有機溶剤、水、塩基性物質、各種顔料等がその用途に応じて便宜選択混合して、調製される。

【0106】

本発明の製造方法によって得られる水性顔料分散体の水性着色液中での含有割合は、顔料換算で 50 重量%以下が好ましく、0.1~40 重量%の範囲が特に好ましい。

顔料の割合が 50 重量%を越えると、水性着色液中の粘度が高くなり、被塗物を着色することができなくなる傾向にある。

【0107】

fraction concentration , concentrating is not concerned.

[0103]

In addition, as for aqueous pigment dispersion which is acquired, volume average particle diameter of the pigment those of 500 nm or less is desirable, range of 10 - 500 nm is more desirable.

When volume average particle diameter it is large in comparison with 500 nm , there is a tendency which gloss of item being painted and those where color development , dye uptake is good stop being acquired, there are times when plugging with nozzle occurs regarding writing tool or other recording liquid .

In addition, to make small, in comparison with 10 nm , it is not actual being difficult in unusual .

[0104]

You can list dispersion etc for color filter which, is used for personal computer etc of aqueous recording liquid , liquid crystal television , laptop type for ink jet printer of ink , bubble jet system , thermal jet system , piezo system or other on demand type for printing agent , gravure ink , flexo ink or other aqueous ink , water-based ballpoint pen , fountain pen , aqueous sign pen , aqueous marker or other writing tool which stain does for example automobile , painted steel plate , building material , can or other water based paint , fiber as aqueous coloration liquid which uses aqueous pigment dispersion which is acquired with manufacturing method of this invention , but it is not something which is limited in these application .

[0105]

Above-mentioned aqueous coloration liquid is manufactured that curing agent , various auxiliary agent , organic solvent , water and basic substance , various pigment etc of aqueous pigment dispersion , paint film-forming resin , which is acquired with manufacturing method of this invention convention selecting mixing according to application .

[0106]

As for content in aqueous coloration liquid of aqueous pigment dispersion which is acquired with manufacturing method of this invention , 50 weight % or less are desirable with the pigment conversion , range of 0.1 - 40 weight % especially is desirable.

When ratio of pigment exceeds 50 weight % , there is a tendency which it becomes impossible viscosity in aqueous coloration liquid to become high , to color item being painted .

[0107]

水性着色液に混合される上記水性顔料分散体中の顔料は、その平均一次粒子径が 500nm 以下にあるものが好ましく、200nm~5nm の範囲にあるものが特に好ましい。

【0108】

塗膜形成性樹脂としては、例えば、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、アラビアゴム、フィッシュグリュウなどの天然タンパク質やアルギン酸、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、芳香族アミド、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、アクリル、ポリエステル、アルキド、ウレタン、アミド樹脂、メラミン樹脂、エーテル樹脂、フッ素樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂等の合成高分子、感光性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂等の一般的なものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。

また、これらは水性着色液の用途によって、選択され使用される。

【0109】

これらの塗膜形成性樹脂の水性着色液中の割合は、0~50 重量%の範囲が好ましい。

用途によって、水性顔料分散体中使用されている樹脂が塗膜にするための樹脂として作用したり、塗膜化用の樹脂を必要としない用途、例えば記録液等の用途があり、水性着色液中に必ずしも塗膜形成性樹脂を必要とはしない。

【0110】

塗膜形成性樹脂の硬化剤としては、例えば、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂等のアミノ樹脂、トリメチロールフェノール、その縮合物等のフェノール樹脂、テトラメチレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、それらの変性イソシアネートやブロックイソシアネート等のポリイソシアネート、脂肪族アミン、芳香族アミン、N-メチルピペラジン、トリエタノールアミン、モルホリン、ジアルキルアミノエタノール、ベンジ

As for pigment in above-mentioned aqueous pigment dispersion which is mixed to the aqueous coloration liquid, those where average primary particle diameter are 500 nm or less are desirable, those which is range of 200 nm ~5nm especially are desirable.

【0108】

As paint film-forming resin, for example glue, you can list gelatin, casein, albumin, gum arabic, fish glue or other natural protein and alginic acid, methylcellulose, carboxymethyl cellulose, polyethylene oxide, hydroxyethyl cellulose, polyvinyl alcohol, polyacrylamide, aromatic amide, polyacrylic acid, poly vinyl ether, polyvinyl pyrrolidone, acrylic, polyester, alkyd, urethane, amide resin, melamine resin, ether resin, fluororesin, styrene acrylic resin, styrene maleic acid resin or other synthetic polymer, photosensitive resin, thermosetting resin, ultraviolet light curing resin, electron beam curing resin or other general ones, but it is not limited in especially these.

In addition, these are selected and are used with application of the aqueous coloration liquid.

【0109】

As for ratio in aqueous coloration liquid of these paint film-forming resin, range of 0- 50 weight % is desirable.

There is a application, for example recording liquid or other application which with application, does not operate as resin because resin which is used for aqueous pigment dispersion makes coating, does not need resin for coating conversion always does not do paint film-forming resin necessity in aqueous coloration liquid.

【0110】

As curing agent of paint film-forming resin, you can list poly vinyl compound, poly allyl compound, glycol and polyol and reaction product or other vinyl compound condensate or other phenolic resin, tetramethylene diisocyanate or for example melamine resin, benzoguanamine resin, urea resin or other amino resin, trimethylol phenol, (TDI), diphenylmethane diisocyanate (MDI), hexamethylene diisocyanate (HDI), the naphthalene diisocyanate (NDI), isophorone diisocyanate (IPDI), xylylene diisocyanate (XDI), as unsaturated group containing compound which is used for radical curing or UV hardening and electron beam curing with those modified isocyanate and glycidyl ester resin, alicyclic epoxy or other epoxy compound, polyetherpolyol, polybutadiene glycol, polycaprolactone polyol, tris hydroxyethyl isocyanate

ルジメチルアミン等のアミン類、ポリカルボン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリデート等の酸無水物、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、フェノール系エポキシ樹脂、グリシジルメタクリレート共重合体、カルボン酸のグリシジルエステル樹脂、脂環式エポキシ等のエポキシ化合物、ポリエーテルポリオール、ポリブタジエングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、トリスヒドロキシエチルイソシアネート (THEIC) 等のアルコール類、ペルオキシドによるラジカル硬化あるいは UV 硬化や電子線硬化に用いる不飽和基含有化合物としてのポリビニル化合物、ポリアリル化合物、グリコールやポリオールとアクリル酸又はメタクリル酸の反応物等のビニル化合物等が挙げられる。

## [0111]

硬化剤は、用途や適性により適宜選択され使用されるが、使用されないこともある。

硬化剤の使用割合は、塗膜形成性樹脂 100 重量%に対して、0-50 重量%の範囲が好ましく、0-40 重量%の範囲が特に好ましい。

## [0112]

有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類;ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアミド等のアミド類;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類;テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類;エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類;N-メチル-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

(THEIC) or other alcohols, peroxide of blocked isocyanate or other polyisocyanate, aliphatic amine, aromatic amine, N- methyl piperazine, triethanolamine, morpholine, dialkyl aminoethanol, benzyl dimethyl amine or other amines, polycarboxylic acid, phthalic anhydride, maleic anhydride, hexahydrophthalic acid anhydride, pyromellitic acid anhydride, benzophenone tetracarboxylic acid anhydride, ethyleneglycol bis trimellitate or other acid anhydride, bisphenol A type epoxy resin, phenol type epoxy resin, glycidyl methacrylate copolymer, carboxylic acid etc of acrylic acid or methacrylic acid.

## [0111]

curing agent is selected appropriately by application and suitability and is used, but there are also times when it is not used.

As for portion used of curing agent, range of 0 - 50 weight % is desirable vis-a-vis paint film-forming resin 100 weight %, range of 0 - 40 weight % especially is desirable.

## [0112]

As organic solvent, you can list for example methyl alcohol, ethyl alcohol, n- butyl alcohol, isobutyl alcohol, t- butyl alcohol, n- propyl alcohol, isopropyl alcohol or other alcohols; dimethyl formaldehyde, dimethylacetamide or other amides; acetone, methylethyl ketone or other ketones; tetrahydrofuran, dioxane, ethyleneglycol methyl ether, ethyleneglycol ethyl ether, diethylene glycol methyl ether, diethylene glycol ethyl ether, triethylene glycol monomethyl ether, triethylene glycol monoethyl ether or other ethers; ethyleneglycol, propylene glycol, butylene glycol, triethylene glycol, 1, 2, 6-hexanetriol, thiodiglycol, diethylene glycol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, glycerine or other polyhydric alcohol; N- methyl -pyrrolidone, 1, 3- dimethyl -2- imidazolidinone etc.

これらの水溶性有機溶剤の中でも、多価アルコール類とエーテル類が好ましい。

【0113】

有機溶剤の水溶性着色液中の含有割合は、50重量%以下が好ましく、0~30重量%の範囲が特に好ましい。

特に、水性着色液の性能が劣ることがなければ、環境問題から全く含まないものが好ましいのは言うまでもない。

【0114】

必要に応じて使用される助剤としては、分散湿潤剤、皮張り防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防かび剤、pH調製剤、粘度調製剤、キレート剤、界面活性剤等の各種助材や安定剤が挙げられるが、これらに限定されない。

塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機化合物、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-エチル-2-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-(アミノエチル)エタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、アンモニア、ピペリジン、モルフォリン等の有機アミン化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0115】

これらの水性着色液に本発明の製造方法で得た水性顔料分散体を分散させる分散機としては、ディスパーのような簡単な公知の分散機で十分であるが、これらに限定されるものではない。

【0116】

水性着色液を製造する方法としては、上記水性顔料分散体、塗膜形成性樹脂、その効果剤、各種助剤、有機溶剤、水、各種顔料顔料組成物等を添加攪拌混合するだけで製造できるが、高粘度の樹脂や有機溶剤を添加する場合は、水性顔料分散体を攪拌し、その中に、上記樹脂や効果剤、有機溶剤、各種助剤を順次添加する方法がより好ましい。

polyhydric alcohol and ethers are desirable even in these water soluble organic solvent .

[0113]

As for content in aqueous coloration liquid of organic solvent , 50 weight % or less are desirable, range of 0 - 30 weight % especially is desirable.

Especially, performance of aqueous coloration liquid is inferior, if you do not grind , as for those which are not included completely from environmental problem being desirable it is not necessary to say.

[0114]

You can list dispersing and wetting agent , skinning preventing agent , ultraviolet absorber , antioxidant , antiseptic , fungicide , pH adjusting agent , viscosity adjusting agent , chelator , surfactant or other various aid and stabilizer , according to need as the auxiliary agent which is used, but it is not limited in these.

As basic substance , you can list for example sodium hydroxide , potassium hydroxide or other inorganic compound ; ethanolamine , diethanolamine , triethanolamine , N- methyl ethanolamine , N- ethyl diethanolamine , 2- amino -2- methyl propanol , 2- ethyl -2- amino -1, 3- propanediol , 2- (aminoethyl ) ethanolamine , tris (hydroxymethyl ) aminomethane , ammonia , piperidine , morpholine or other organic amine compound , but it is not something which is limited in these.

[0115]

It is a fully with dispersing machine of simple public knowledge like disperser as dispersing machine which disperses aqueous pigment dispersion which in these aqueous coloration liquid is acquired with manufacturing method of this invention , but it is not something which is limited in these.

[0116]

Addition it just agitates mixes that effective agent , various auxiliary agent , organic solvent , water and various pigment pigment composition etc of above-mentioned aqueous pigment dispersion , paint film-forming resin , it can produce as method which produces aqueous coloration liquid , but when resin of high viscosity and organic solvent is added, to agitate the aqueous pigment dispersion , among those, Above-mentioned resin and method which sequential adds the effective agent , organic solvent , various auxiliary agent are more desirable.

【0117】

また、本発明の製造方法によって得られる水性顔料分散体を含む水性着色液は、その用途に合わせて製造することができる。

さらに、水性着色液に要求される貯蔵安定性、溶剤安定性や筆記具等のペン先でのノズルの詰まりを防止する親水性等の性能や、耐水性、耐候性、透明性や鮮明性等の諸適性に優れた塗膜の性能を提供できる。

【0118】

## 【実施例】

以下に、合成例、比較例、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例の範囲に限定されるものではない。

なお、以下の例中において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、『重量部』及び『重量%』をそれぞれ表わす。

【0119】

また、本発明における分子量は、GPC(ゲルパーミッションクロマトグラフィー)により測定したものであり、体積平均粒子径は、『UP A-150』(日揮装社製のレーザードップラー式粒度分布計)により測定したものである。

【0120】

(合成例 1)[カルボキシル基と水酸基とを有するビニル系樹脂の合成]

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置及び還流冷却管を備えた3リットルの四つ口フラスコに、イソプロピルアルコール1,000部を仕込んで75 deg Cまで昇温した後、n-ブチルメタクリレート 630部、n-ブチルアクリレート 50部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 150部、アクリル酸 170部およびターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂(株)製の「パーブチル オー」) 80部からなる混合液を2時間かけて滴下し、同温度にて15時間反応させた。

反応終了後に、イソプロピルアルコールを加えて、不揮発分が50%になるように調整して、樹脂固形分での酸価が128KOHmg/樹脂固形分1gで、数平均分子量が6,900の樹脂溶液(1)

【0117】

In addition, adjusting to application, it can produce aqueous coloration liquid which contains aqueous pigment dispersion which is acquired with the manufacturing method of this invention.

Furthermore, performance of coating which is superior in hydrophilicity or other performance and water resistance, antiweathering agent, transparency and clarity or other suitability which prevent plugging of nozzle with shelflife, solvent stability and writing tool or other pen point which are required to aqueous coloration liquid can be offered.

【0118】

## [Working Example (s)]

Below, listing synthesis example, Comparative Example, Working Example, furthermore you explain this invention in detail, but this invention is not something which is limited in range of these Working Example.

Furthermore, if "part" or "%" is not especially notice in inexample below, [parts by weight] and [weight %] is displayed respectively.

【0119】

In addition, as for molecular weight in this invention, being something which was measured due to GPC (gel permeation chromatography), as for volume average particle diameter, it is something which was measured due to "UPA-150" (laser Doppler type particle size analyzer of JGC equipment supplied).

【0120】

(synthesis example 1) [Possesses carboxyl group and hydroxy group synthesis of vinyl resin which]

Inserting isopropyl alcohol 1,000 section in four-neck flask of 3 liter which have the dropping apparatus, thermometer, nitrogen inlet tube, stirrer and reflux condenser, temperature rise after doing, n-butyl methacrylate 630 section and the n-butyl acrylate 50 section, 2-hydroxyethyl methacrylate 150 section, acrylic acid 170 section and tertiary butyl peroxy-2-ethyl hexanoate (NOF Corporation (DB 69-055-2575) make "Perbutyl [oo] ") applying 2 hours, it dripped mixed solution which consists of 80 parts to 75 deg C, 15 hours reacted with same temperature.

In order after reaction termination, for nonvolatile fraction to become 50% including the isopropyl alcohol, adjusting, acid number with resin solid component being 128 KOH mg /resin solid component 1g, number-average molecular weight



を得た。

[0121]

(合成例 2)[カルボキシル基と水酸基とを有するビニル系樹脂の合成]

有機溶剤をメチルエチルケトン 1000 部に、またモノマー及び重合開始剤の混合液を n-ブチルメタクリレート 405.2 部、n-ブチルアクリレート 45.6 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 150 部、スチレン 200 部、メタクリル酸 199.3 部及びターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 80 部からなる混合液に変更した以外は合成例 1 と同様にして、樹脂固形分での酸価が 127KOHmg/樹脂固形分 1g で、数平均分子量が 9,000 の樹脂溶液(2)を得た。

[0122]

(合成例 3)[カルボキシル基とエポキシ基とを有するビニル系樹脂(架橋剤用)の合成]

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置及び還流冷却管を備えた 3 リットルの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン 1,000 部を仕込んで 75 deg C まで昇温した後、n-ブチルメタクリレート 83 部、n-ブチルアクリレート 385 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 150 部、グリシジルメタクリレート 75 部、メタクリル酸 107 部、スチレン 200 部及びターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 80 部からなる混合液を 4 時間かけて滴下し、同温度にて 6 時間反応させた。

反応終了後に、メチルエチルケトンを加えて、不揮発分が 50% になるように調整して、樹脂固形分での酸価が 69KOHmg/樹脂固形分 1g で、数平均分子量が 13,000 の樹脂溶液(3)を得た。

[0123]

(合成例 4)[カルボキシル基とエポキシ基とを有するビニル系樹脂の合成]

モノマー及び重合開始剤の混合液を n-ブチルメタクリレート 335 部、n-ブチルアクリレート 358 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 150 部、グリシジルメタクリレート 50 部、メタクリル酸 107 部及びターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 80 部からなる混合液に変更した以外は合成例 3 と同様にして、樹脂固形分での酸価が 67KOHmg/樹脂固形分 1g で、数平均分子量が 10,400 の樹脂

acquired resin solution (1) of 6,900.

[0121]

(synthesis example 2 ) [Possesses carboxyl group and hydroxy group synthesis of vinyl resin which ]

organic solvent in methylethyl ketone 1000 section, in addition mixed solution of monomer and polymerization initiator n- butyl methacrylate 405.2 part , n- butyl acrylate 45.6 part , 2- hydroxyethyl methacrylate 150 section and styrene 200 section, other than modifying in mixed solution which consists of methacrylic acid 199.3 part and tertiary butyl peroxy -2- ethyl hexanoate 80 parts the acid number with resin solid component being 127 KOH mg /resin solid component 1g with as similar to synthesis example 1, the number-average molecular weight acquired resin solution (2) of 9,000.

[0122]

(synthesis example 3 ) [Possesses carboxyl group and epoxy group synthesis of vinyl resin (For crosslinking agent ) which ]

Inserting methylethyl ketone 1, 000 section in four-neck flask of 3 liter which have the dropping apparatus , thermometer , nitrogen inlet tube , stirrer and reflux condenser , temperature rise after doing, n- butyl methacrylate 83 section and the n- butyl acrylate 385 section, 2 -hydroxyethyl methacrylate 150 4 hours applying section, glycidyl methacrylate 75 section, methacrylic acid 107 section, styrene 200 section and mixed solution which consists of tertiary butyl peroxy -2- ethyl hexanoate 80 parts to 75 deg C, it dripped, 6 -hour reaction did with the same temperature .

In order after reaction termination , for nonvolatile fraction to become 50% including the methylethyl ketone , adjusting, acid number with resin solid component being 69 KOH mg /resin solid component 1g, number-average molecular weight acquired resin solution (3) of 13,000.

[0123]

(synthesis example 4 ) [Possesses carboxyl group and epoxy group synthesis of vinyl resin which ]

mixed solution of monomer and polymerization initiator n- butyl methacrylate 335 section and n- butyl acrylate 358 section, 2 -hydroxyethyl methacrylate 150 other than modifying in section, glycidyl methacrylate 50 section, methacrylic acid 107 section and mixed solution which consists of tertiary butyl peroxy -2- ethyl hexanoate 80 parts acid number with resin solid component being 67 KOH mg /resin solid component 1g with as similar to synthesis example 3, number-average molecular weight acquired resin

脂溶液(4)を得た。

【0124】

(合成例 5)[カルボキシル基とエポキシ基とを有するビニル系樹脂の合成]

モノマー及び重合開始剤の混合液を n-ブチルメタクリレート 335 部、n-ブチルアクリレート 312 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 150 部、グリシジルメタクリレート 50 部、メタクリル酸 153 部及びターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 80 部からなる混合液に変更した以外は合成例 1 と同様にして、樹脂固形分での酸価が 98KOHmg/樹脂固形分 1g で、数平均分子量が 9,900 の樹脂溶液(5)を得た。

【0125】

solution (4) of 10,400.

[0124]

(synthesis example 5 ) [Possesses carboxyl group and epoxy group synthesis of vinyl resin which ]

mixed solution of monomer and polymerization initiator other than modifying in n- butyl methacrylate 335 section, n- butyl acrylate 312 part , 2- hydroxyethyl methacrylate 150 section, glycidyl methacrylate 50 section, methacrylic acid 153 section and mixed solution which consists of tertiary butyl peroxy -2-ethyl hexanoate 80 parts acid number with resin solid component being 98 KOH mg /resin solid component 1g with as similar to synthesis example 1, number-average molecular weight acquired resin solution (5) of 9,900.

[0125]

表 1 (合成例で得た樹脂の物性)

合成例	酸価	分子量	不揮発分
1	128	6900	50%
2	127	9000	50%
3	69	13000	50%
4	67	10400	50%
5	98	9900	50%

【表 1】

[Table 1]

【0126】

[0126]

樹脂溶液(1)と架橋剤としてニカラック MX-035(水溶性メラミン;三和ケミカル工業社製のメチルエーテル化メラミン)を用いた場合

【0127】

1 中和率の決定(塩基として水酸化ナトリウムを用いた)

樹脂溶液(1):ニカラック MX-035 の固形分の重量比が 8:2 の場合

樹脂溶液(1)16 部(固形分で 8 部)と、ニカラック MX-035 2 部と、下記表 2 に示した部数の 20%水酸化ナトリウム水溶液とを混合し、撹拌しながらイオン交換水を添加し、全体で 200 部とした後、オートクレーブ中に仕込み、140 deg C で 4 時間架橋反応させて、架橋物の析出状態を観察した。

結果を表 2 に示す。

【0128】

【表 2】

# <Working Example 1>

When Nikalac MX-035 (methyl ether conversion melamine of water-soluble melamine ;Sanwa Chemical industry supplied ) is used resin solution (1) with as crosslinking agent

[0127]

Decision of 1 neutralization ratio (sodium hydroxide was used as base )

When weight ratio of solid component of resin solution (1):Nikalac MX-035 8: 2 is

While resin solution (1) 16 sections (With solid component 8 part ) with, mixing 20% sodium hydroxide water solution of number of parts which is shown in Nikalac MX-0352 part and below-mentioned Table 2 , agitatingit added deionized water , after making 200 sections with entirety , itinserted in autoclave , 4 hours crosslinking reaction it did with 140 deg C, observed the precipitated state of crosslinked product .

Result is shown in Table 2 .

[0128]

[Table 2 ]

表 2

20%NaOH (部)	中和率 (%)	架橋前溶解性	架橋後溶解性
2. 6	70	溶解	溶解
2. 2	60	溶解	析出
1. 8	50	析出	析出
1. 5	40	析出	析出

上記の結果から中和率は 60%前後に最適値があることが判明した。

このため中和率を 60%とした。

【0129】

2 水性顔料分散体の製造

樹脂溶液(1)16 部(固形分で 8 部)、ニカラック

As for neutralization ratio being optimum value in approximately 60% was ascertainedfrom above-mentioned result.

Because of this neutralization ratio was done 60%.

[0129]

Production of 2 aqueous pigment dispersion

resin solution (1) 16 sections (With solid component 8 part ),

MX-035 2部、20%水酸化ナトリウム水溶液 2.2部及びイオン交換水 59.8部を混合し、中和率 60%の樹脂水溶液を調製した。

この樹脂水溶液中に「ファストゲン・ブルー・(Fastogen Blue)TGR」(大日本インキ化学工業株式会社製のシアニンブルー顔料)20部を加え、顔料スラリーを調製した。

#### 【0130】

この顔料スラリーをダイノミル KDL 型を用いて顔料の体積平均粒子径が 200nm 以下まで分散させて水性分散体(顔料スラリー分散液)を得た。

分散条件は、ベッセル容量;0.6L、0.5mmφのジルコニアビーズを充填率 80%で使用し、周速;14m/s、分散液温度;40 deg C 以下、分散物のベッセル内の滞留時間;分散物 500g/hr である。

分散後の体積平均粒子径は 148nm であった。

#### 【0131】

分散後、水性分散液の不揮発分濃度が 7.5%になるようイオン交換水を加えた。

その分散液をオートクレーブに仕込み、温度 140 deg C、圧力 4kg/cm<sup>2</sup> の条件で架橋を行った。

#### 【0132】

架橋後、蒸留して不揮発分濃度を 20%に調製し、pH8.5、体積平均粒子径 146nm の水性顔料分散体を得た。

#### 【0133】

この水性顔料分散体は、架橋後、蒸留濃縮を行うのみで製造することができ、下記比較例 1 の酸析法に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに再分散という工程を省略でき、エネルギーと手間を省力化できた。

#### 【0134】

#### 実施例 1

Nikalac MX-0352 part , 20%sodium hydroxide water solution 2.2 part and deionized water 59.8 part were mixed, the resin aqueous solution of neutralization ratio 60% was manufactured.

"Fastgen \*blue \* (FastogenBlue ) TGR " (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512 ) make cyanine blue pigment ) Including 20 sections in this resin aqueous solution , pigment slurry was manufactured.

#### [0130]

volume average particle diameter of pigment dispersing this pigment slurry to 200 nm or less making use of dynomill KDL type, aqueous dispersion (pigment slurry dispersion ) was acquired.

dispersion condition uses zirconia beads of vessel volume ;0.6L, 0.5mm diameter with fill factor 80%, it is a residence time ;dispersion 500g/hr below perimeter speed ;14m/s , dispersion temperature ;40deg C and inside vessel of dispersion .

volume average particle diameter after dispersing was 148 nm .

#### [0131]

After dispersing, in order for nonvolatile fraction concentration of aqueous dispersion to become 7.5%,deionized water was added.

dispersion was inserted in autoclave , crosslinking was done with condition of temperature 140deg C, pressure 4kg/cm<sup><sup>2</sup></sup>.

#### [0132]

After crosslinking , distilling, it manufactured nonvolatile fraction concentration in 20%,acquired aqueous pigment dispersion of pH 8.5, volume average particle diameter 146nm .

#### [0133]

As for this aqueous pigment dispersion , after crosslinking , distillation concentration only isdone with to be possible fact that it produces, in comparison with acid splitting/analysis method of below-mentioned Comparative Example 1,acid splitting/analysis, step. which filters and washesfurthermore be able to abbreviate step , redispersion , energy and the labor labor reduction it was possible.

#### [0134]

<Comparative Example 1>

Working Example 1

と同様に水性分散体(顔料スラリー分散体)を得た後、1%塩酸水溶液を用いて pH4 に調整し酸析した。

さらに、濾過を行い、イオン交換水で洗浄してウェット顔料を得た。

このウェット顔料に、20%水酸化ナトリウムを添加してデイスパーで再分散させながら pH を 9~10 へ調整し、さらに、イオン交換水で不揮発分濃度を 15%に調整した。

その後、オートクレーブに仕込み、温度 140 deg C、圧力 4kg/cm<sup>2</sup> の条件で架橋を行い、水性顔料分散体を得た。

得られた水性顔料分散体の pH は 9.2、体積平均粒子径は 155nm であった。

#### 【0135】

この水性顔料分散体を製造する上で、実施例 1 に比べ、架橋後、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに分散した物を酸析して凝集させるため再分散という工程を必要とするため非常に手間及びエネルギーを必要とした。

#### 【0136】

樹脂水溶液の樹脂中和率を 40%に調製した以外は、実施例 1 と同様にして、水性顔料分散体を製造した。

架橋前の体積平均粒子径は、190nm でダイノミルでの分散性が悪かった(分散物のベッセル内の滞留時間;分散物 250g/hr)。

得られた水性顔料分散体の pH は 7.6、体積平均粒子径は 520nm で、凝集を起こしており、水性顔料分散体としての使用はできなかった。

#### 【0137】

樹脂溶液(2)と、架橋剤として樹脂溶液(3)を用いた場合

#### 【0138】

1 架橋条件である中和率の測定

You adjusted pH 4 with after acquiring aqueous dispersion (pigment slurry dispersion ) in sameway, making use of 1% hydrochloric acid solution and acid splitting/analysis did.

Furthermore, it filtered, washed with deionized water and acquired the wet pigment .

Adding 20% sodium hydroxide to this wet pigment , while redispersion doing with disperser ,you adjusted pH to 9 - 10, furthermore, nonvolatile fraction concentration adjusted 15%with deionized water .

After that, you inserted in autoclave , did crosslinking with condition of temperature 140deg C, pressure 4kg/cm<sup>2</sup>, acquired aqueous pigment dispersion .

As for pH of aqueous pigment dispersion which it acquires 9.2, as for volume average particle diameter they were 155 nm .

#### 【0135】

When producing this aqueous pigment dispersion , after crosslinking , acid splitting/analysis,step. which filters and washes furthermore acid splitting/analysis doing those which are dispersed in comparison with Working Example 1, in order to cohere, because it needs step , redispersion itneeded labor and energy in unusual .

#### 【0136】

#### <Comparative Example 2>

Other than manufacturing resin neutralization ratio of resin aqueous solution in 40%, aqueous pigment dispersion wasproduced to similar to Working Example 1.

As for volume average particle diameter before crosslinking , dispersibility with Dyno Mill was badwith 190 nm , (residence time ;dispersion 250g/hr inside vessel of dispersion ).

As for pH of aqueous pigment dispersion which it acquires 7.6, as for volume average particle diameter with 520 nm , cohesion happened and time, use as aqueous pigment dispersion wasnot possible.

#### 【0137】

#### <Working Example 2 >

When resin solution (3) is used resin solution (2) with, as crosslinking agent

#### 【0138】

Measurement of neutralization ratio which is 1 crosslinking condition

樹脂溶液(2):樹脂溶液(3)の樹脂固形分重量比が 7:3 の場合(トータル酸価 100、中和塩基は、トリエチルアミン)樹脂溶液(2)14 部(固形分で 7 部)と、樹脂溶液(3)6 部と、下記表 3 に示した部数のトリエチルアミンとを混合し、撈拌しながらイオン交換水を添加し、全体で 200 部とした後、オートクレーブ中に仕込み、120 deg C で 2 時間架橋反応させて、架橋物の析出状態を観察した。

結果を表 3 に示す。

【0139】

When resin solid component weight ratio of resin solution (2):resin solution (3) 7: 3 is, while (As for total acid number 100, neutral salt basis, triethylamine ) resin solution (2)14 part (With solid component 7 part ) with, resin solution (3) mixing 6 part and triethylamine of the number of parts which is shown in below-mentioned Table 3 agitating it added deionized water , after making 200 sections with entirety , it inserted in autoclave , 2 hours crosslinking reaction it did with 120 deg C, observed precipitated state of the crosslinked product .

Result is shown in Table 3 .

[0139]

表 3

トリエチルアミン (部)	中和率 (%)	架橋前溶解性	架橋後溶解性
1. 4 4	8 0	溶解	溶解
1. 2 6	7 0	溶解	析出
1. 0 8	6 0	析出	析出
0. 9 0	5 0	析出	析出

【表 3】

[Table 3]

上記の結果から中和率は 70%前後に最適値があることが判明した。

このため中和率を 70%とした。

【0140】

## 2 水性顔料分散体の製造

樹脂溶液(2)14 部(固形分で 7 部)、樹脂溶液(3) 6 部、トリエチルアミン 1.26 部及びイオン交換水 58.74 部を混合し、中和率 70%の樹脂水溶液を調製した。

この樹脂水溶液中にカーボンブラック#960 (三菱化学社製のカーボンブラック顔料)20 部を加え、顔料スラリーを調製した。

As for neutralization ratio being optimum value in approximately 70% was ascertained from above-mentioned result.

Because of this neutralization ratio was done 70%.

[0140]

## Production of 2 aqueous pigment dispersion

resin solution (2) 14 part (With solid component 7 part ), resin solution (3) 6 part , triethylamine 1.26 sections and deionized water 58.74 section were mixed, resin aqueous solution of neutralization ratio 70% was manufactured.

pigment slurry was manufactured in this resin aqueous solution carbon black #960 (carbon black pigment of Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740 ) supplied ) including 20sections.

## 【0141】

この顔料スラリーをダイノミル KDL 型を用いて顔料の体積平均粒子径が 200nm 以下まで分散させて水性分散体(顔料スラリー分散液)を得た。

分散条件は、ベッセル容量;0.6L、0.5mmφのジルコニアビーズを充填率 80%で使用し、周速;14m/s、分散液温度;25 deg C 以下、分散物のベッセル内の滞留時間;分散物 500g/hr である。

分散後の体積平均粒子径は 107nm であった。

## 【0142】

分散後、顔料スラリー分散液の不揮発分濃度が 7.5%になるようイオン交換水を加えた。

その分散液をオートクレーブに仕込み、温度 120 deg C、圧力 2kg/cm<sup>2</sup> で 4 時間架橋を行った。

## 【0143】

架橋後、蒸留して不揮発分濃度を 20%に調製し、pH8.0、体積平均粒子径 98nm の水性顔料分散体を得た。

## 【0144】

この水性顔料分散体は、架橋後、蒸留濃縮を行うのみで製造することができ、下記比較例 3 の酸析法に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに再分散という工程を省略でき、エネルギーと手間を省力化できた。

また、廃液処理の問題もなくなった。

## 【0145】

## 実施例 2

と同様に水性分散体(顔料スラリー分散体)を得た後、1%塩酸水溶液を用いて pH4 に調整し酸析した。

さらに、濾過を行い、イオン交換水で洗浄してウェット顔料を得た。

## 【0141】

volume average particle diameter of pigment dispersing this pigment slurry to 200 nm or less making use of dynomill KDL type, aqueous dispersion (pigment slurry dispersion) was acquired.

dispersion condition uses zirconia beads of vessel volume ;0.6L, 0.5mm diameter with fill factor 80%, it is a residence time ;dispersion 500g/hr below perimeter speed ;14m/s , dispersion temperature ;25deg C and inside vessel of dispersion .

volume average particle diameter after dispersing was 107 nm .

## 【0142】

After dispersing, in order for nonvolatile fraction concentration of pigment slurry dispersion to become 7.5%,deionized water was added.

dispersion was inserted in autoclave , 4 hours crosslinking were done with temperature 120deg C, pressure 2kg/cm<sup>2</sup>.

## 【0143】

After crosslinking , distilling, it manufactured nonvolatile fraction concentration in 20%,acquired aqueous pigment dispersion of pH 8.0, volume average particle diameter 98nm .

## 【0144】

As for this aqueous pigment dispersion , after crosslinking , distillation concentration only isdone with to be possible fact that it produces, in comparison with acid splitting/analysis method of below-mentioned Comparative Example 3,acid splitting/analysis, step. which filters and washesfurthermore be able to abbreviate step , redispersion , energy and the labor labor reduction it was possible.

In addition, it became without either problem of waste liquid treatment .

## 【0145】

<Comparative Example 3>

## Working Example 2

You adjusted pH 4 with after acquiring aqueous dispersion (pigment slurry dispersion ) in sameway, making use of 1% hydrochloric acid solution and acid splitting/analysis did.

Furthermore, it filtered, washed with deionized water and acquired the wet pigment .

このウェット顔料に、トリエチルアミンを添加してデイスパーで再分散させながら pH を 9-10 へ調整し、さらに、イオン交換水で不揮発分濃度を 15% に調整した。

その後、オートクレーブに仕込み、温度 140 deg C、圧力 4kg/cm<sup>2</sup> の条件で架橋を行い、水性顔料分散体を得た。

得られた水性顔料分散体の pH は 8.3、体積平均粒子径は 103nm であった。

【0146】

この水性顔料分散体を製造する上で、実施例 2 に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに分散した物を酸析して凝集させるため再分散という工程を必要とするため非常に手間及びエネルギーを必要とした。

また、濾過液中に有機アミン塩が含まれるため排水の処理も必要とした。

【0147】

自己架橋性官能基と酸性基を有する樹脂(4)の場合

1 架橋条件である中和率の測定(中和塩基は、トリエタノールアミン)

樹脂溶液(4)20 部(固形分で 10 部)と、下記表 4 に示した部数のトリエタノールアミンとを混合し、撹拌しながらイオン交換水を添加し、全体で 200 部とした後、オートクレーブ中に仕込み、120 deg C で 4 時間架橋反応させて、樹脂の析出状態を観察した。

結果を表 4 に示す。

【0148】

【表 4】

Adding triethylamine to this wet pigment , while redispersion doing with disperser ,you adjusted pH to 9 - 10, furthermore, nonvolatile fraction concentration adjusted 15%with deionized water .

After that, you inserted in autoclave , did crosslinking with condition of temperature 140deg C, pressure 4kg/cm<sup>2</sup>, acquired aqueous pigment dispersion .

As for pH of aqueous pigment dispersion which it acquires 8.3, as for volume average particle diameter they were 103 nm .

[0146]

When producing this aqueous pigment dispersion , acid splitting/analysis, step. which filters and washes furthermore acid splitting/analysis doing those which are dispersed in comparison with Working Example 2 , in order to cohere, because it needs step , redispersion it needed labor and energy in unusual .

In addition, because organic amine salt is included in filtrate , also treatment of wastewater needed.

[0147]

<Working Example 3>

In case of resin (4) which possesses self crosslinking functional group and acidic group

Measurement of neutralization ratio which is 1 crosslinking condition (As for neutral salt basis, triethanolamine )

While resin solution (4) 20 sections (With solid component 10 part ) with, mixing triethanolamine of number of parts which is shown in below-mentioned Table 4 , agitating it added the deionized water , after making 200 sections with entirety , it inserted in the autoclave , 4 hours crosslinking reaction it did with 120 deg C, observed precipitated state of resin .

Result is shown in Table 4 .

[0148]

[Table 4 ]



表 4

トリエタノールアミン (部)	中和率 (%)	架橋前溶解性	架橋後溶解性
1. 8 6	1 0 0	溶解	溶解
1. 6 7	9 0	溶解	析出
1. 4 8	8 0	析出	析出

上記の結果から中和率は 90%前後に最適値があることが判明した。

このため中和率を 90%とした。

【0149】

## 2 水性顔料分散体の製造

樹脂溶液(4)20 部(固形分で 10 部)、トリエタノールアミン 1.67 部及びイオン交換水 58.33 部を混合し、中和率 90%の樹脂水溶液を調製した。

この樹脂水溶液中に「ファストゲン・スーパー・マゼンタ(Fastogen SuperMagenta)RTS」(大日本インキ化学工業株式会社製のキナクリドン顔料)20 部を加え、顔料スラリーを調製した。

【0150】

この顔料スラリーをダイノミル KDL 型を用いて体積平均粒子径が 200nm 以下まで分散させて水性分散体(顔料スラリー分散液)を得た。

分散条件は、ベッセル容量;0.6L、0.5mmφのジルコニアビーズを充填率 80%で使用し、周速;14m/s、分散液温度;30 deg C 以下、分散物のベッセル内の滞留時間;分散物 250g/hr である。

架橋前の体積平均粒子径は 165nm であった。

【0151】

分散後、顔料スラリー分散液の不揮発分濃度

As for neutralization ratio being optimum value in approximately 90% was ascertained from above-mentioned result.

Because of this neutralization ratio was done 90%.

[0149]

## Production of 2 aqueous pigment dispersion

resin solution (4) 20 sections (With solid component 10 part ), triethanolamine 1.67 section and deionized water 58.33 section were mixed, resin aqueous solution of neutralization ratio 90% was manufactured.

"Fastgen \*super \*magenta (Fastogen SuperMagenta ) RTS " (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512 ) make quinacridone pigment ) Including 20 sections in this resin aqueous solution , pigment slurry was manufactured.

[0150]

volume average particle diameter dispersing this pigment slurry to 200 nm or less making use of dynomill KDL type, aqueous dispersion (pigment slurry dispersion ) was acquired.

dispersion condition uses zirconia beads of vessel volume ;0.6L, 0.5mm diameter with fill factor 80%, it is a residence time ;dispersion 250g/hr below perimeter speed ;14m/s , dispersion temperature ;30deg C and inside vessel of dispersion .

volume average particle diameter before crosslinking was 165 nm .

[0151]

After dispersing, in order for nonvolatile fraction concentration of pigment slurry dispersion to become

が 7.5%になるようイオン交換水を加えた。

その分散液をオートクレーブに仕込み、温度 120 deg C、圧力 2kg/cm<sup>2</sup> で 4 時間架橋を行った。

【0152】

架橋後、蒸留して不揮発分濃度を 20%に調製し、pH8.1、体積平均粒子径 161nm の水性顔料分散体を得た。

【0153】

この水性顔料分散体は、架橋後、蒸留濃縮を行うのみで製造することができ、酸析法に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに再分散という工程を省略でき、エネルギーと手間を省力化できた。

また、廃液処理の問題もなくなった。

【0154】

樹脂水溶液の樹脂中和率を 60%に調製した以外は、実施例 3 と同様にして、水性顔料分散体を製造した。

架橋前の体積平均粒子径は 195nm で分散性が悪く、得られた水性顔料分散体の pH は 8.8、体積平均粒子径は 482nm で凝集した。

【0155】

自己架橋性官能基と酸性基を有する樹脂(5)の場合

1 架橋条件である中和率の測定(中和塩基は、トリエタノールアミン)

樹脂溶液(5)20 部(固形分で 10 部)と、下記表 5 に示した部数のトリエタノールアミンとを混合し、攪拌しながらイオン交換水を添加し、全体で 200 部とした後、オートクレーブ中に仕込み、120 deg C で 4 時間架橋反応をさせて、架橋物の析出状態を観察した。

結果を表 5 に示す。

【0156】

7.5%,deionized water was added.

dispersion was inserted in autoclave , 4 hours crosslinking were done with temperature 120deg C, pressure 2kg/cm<sup>2</sup>.

[0152]

After crosslinking , distilling, it manufactured nonvolatile fraction concentration in 20%,acquired aqueous pigment dispersion of pH 8.1, volume average particle diameter 161nm .

[0153]

As for this aqueous pigment dispersion , after crosslinking , distillation concentration only isdone with to be possible fact that it produces, in comparison with acid splitting/analysis method, acid splitting/analysis, step. which filters and washes furthermore be able to abbreviate step ,redispersion , energy and labor labor reduction it was possible.

In addition, it became without either problem of waste liquid treatment .

[0154]

<Comparative Example 4>

Other than manufacturing resin neutralization ratio of resin aqueous solution in 60%, aqueous pigment dispersion wasproduced to similar to Working Example 3.

As for pH of aqueous pigment dispersion to which volume average particle diameter before crosslinking the dispersibility is bad with 195 nm , acquires 8.8, as for volume average particle diameter it coheredwith 482 nm .

[0155]

<Working Example 4>

In case of resin (5) which possesses self crosslinking functional group and acidic group

Measurement of neutralization ratio which is 1 crosslinking condition (As for neutral salt basis, triethanolamine )

While resin solution (5) 20 sections (With solid component 10 part ) with, mixing triethanolamine of number of parts which is shown in below-mentioned Table 5 , agitating it added the deionized water , after making 200 sections with entirety , it inserted in the autoclave , 4 hours crosslinking reaction were done with 120 deg C, precipitated state of crosslinked product wasobserved.

Result is shown in Table 5 .

[0156]

表 5

トリエタノールアミン (部)	中和率 (%)	架橋前溶解性	架橋後溶解性
2. 1 3	8 0	溶解	溶解
1. 8 6	7 0	溶解	析出
1. 5 9	6 0	析出	析出

【表 5】

[Table 5]

上記の結果から中和率は 70%前後に最適値があることが判明した。

As for neutralization ratio being optimum value in approximately 70% was ascertained from above-mentioned result.

このため中和率を 70%とした。

Because of this neutralization ratio was done 70%.

## 【0157】

## [0157]

## 2 水性顔料分散体の製造

## Production of 2 aqueous pigment dispersion

樹脂溶液(5)20 部(固形分で 10 部)、トリエタノールアミン 1.86 部及びイオン交換水 58.14 部を混合し、中和率 70%の樹脂水溶液を調製した。

resin solution (5) 20 sections (With solid component 10 part ), triethanolamine 1.86 section and deionized water 58.14 part weremixed, resin aqueous solution of neutralization ratio 70% was manufactured.

この樹脂水溶液中に「シムラー ファースト・イエロー(Symler Fast Yellow)4192(大日本インキ化学工業社製のベンツイミダゾロン顔料)20 部を加え、顔料スラリーを調製した。」

In this resin aqueous solution "Symuler \*fast \*yellow (SymlerFastYellow ) 4192 (benzimidazolone pigment of Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512 ) supplied ) including 20 sections, pigment slurry wasmanufactured. "

## 【0158】

## [0158]

この顔料スラリーを用いた以外は実施例 3 と同様にして、水性分散体(顔料スラリー分散液)を得た。

Other than using this pigment slurry , aqueous dispersion (pigment slurry dispersion ) was acquired with as similarto Working Example 3.

分散後の体積平均粒子径は 127nm であった。

volume average particle diameter after dispersing was 127 nm .

## 【0159】

## [0159]

分散後、顔料スラリー分散液の不揮発分濃度が 7.5%になるようイオン交換水を加えた。

After dispersing, in order for nonvolatile fraction concentration of pigment slurry dispersion to become 7.5%,deionized water was added.

その分散液をオートクレーブに仕込み、温度

dispersion was inserted in autoclave , 4 hours crosslinking

120 deg C、圧力 2kg/cm<sup>2</sup> で 4 時間架橋を行った。

【0160】

架橋後、蒸留して不揮発分濃度を 20% に調製し、pH8.3、体積平均粒子径 118nm の水性顔料分散体を得た。

【0161】

この水性顔料分散体は、架橋後、蒸留濃縮を行うのみで製造することができ、酸析法に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに再分散という工程を省略でき、エネルギーと時間を省力化できた。

また、廃液処理の問題もなくなった。

【0162】

自己架橋性官能基と酸性基を有する樹脂溶液 (5) の場合

1 架橋条件である中和率の測定(中和塩基は、トリエチルアミン)

樹脂溶液(5)20 部(固形分で 10 部)と、下記表 6 に示した部数のトリエチルアミンとを混合し、攪拌しながらイオン交換水を添加し、全体で 200 部とした後、オートクレーブ中に仕込み、120 deg C で 4 時間架橋反応をさせて、架橋物の析出状態を観察した。

結果を表 6 に示す。

【0163】

【表 6】

were done with temperature 120deg C, pressure 2kg/cm<sup>2</sup>.

[0160]

After crosslinking, distilling, it manufactured nonvolatile fraction concentration in 20%, acquired aqueous pigment dispersion of pH 8.3, volume average particle diameter 118nm.

[0161]

As for this aqueous pigment dispersion, after crosslinking, distillation concentration only is done with to be possible fact that it produces, in comparison with acid splitting/analysis method, acid splitting/analysis, step. which filters and washes furthermore be able to abbreviate step, redispersion, energy and labor labor reduction it was possible.

In addition, it became without either problem of waste liquid treatment.

[0162]

<Working Example 5>

In case of resin solution (5) which possesses self crosslinking functional group and acidic group

Measurement of neutralization ratio which is 1 crosslinking condition (As for neutral salt basis, triethylamine)

While resin solution (5) 20 sections (With solid component 10 part) with, mixing triethylamine of number of parts which is shown in below-mentioned Table 6, agitating it added the deionized water, after making 200 sections with entirety, it inserted in the autoclave, 4 hours crosslinking reaction were done with 120 deg C, precipitated state of crosslinked product was observed.

Result is shown in Table 6.

[0163]

[Table 6]

表 6

トリエチルアミン (部)	中和率 (%)	架橋前溶解性	架橋後溶解性
1. 4 4	8 0	溶解	溶解
1. 2 6	7 0	溶解	析出
1. 0 8	6 0	析出	析出

上記の結果から中和率は 70%前後に最適値があることが判明した。

このため中和率を 70%とした。

【0164】

## 2 水性顔料分散体の製造

樹脂溶液(5)20 部(固形分で 10 部)、トリエチルアミン 1.26 部及びイオン交換水 58.74 部を混合し、中和率 70%の樹脂水溶液を調製した。

この樹脂水溶液中に「シムラー ファーストイエロー(Symler Fast Yellow)8GF(大日本インキ化学工業社製のジスアゾイエロー顔料)20 部を加え、顔料スラリーを調製した。」

【0165】

この顔料スラリーをダイノミル KDL 型を用いて体積平均粒子径が 200nm 以下まで分散させて水性分散体(顔料スラリー分散液)を得た。

分散条件は、ベッセル容量;0.6L、0.5mmφのジルコニアビーズを充填率 80%で使用し、周速;14m/s、分散液温度;30 deg C 以下、分散物のベッセル内の滞留時間;分散物 150g/hr である。

分散後の体積平均粒子径は 175nm であった。

【0166】

分散後、顔料スラリー分散液の不揮発分濃度

As for neutralization ratio being optimum value in approximately 70% was ascertained from above-mentioned result.

Because of this neutralization ratio was done 70%.

[0164]

## Production of 2 aqueous pigment dispersion

resin solution (5) 20 sections (With solid component 10 part ), triethylamine 1.26 section and deionized water 58.74 section were mixed, resin aqueous solution of neutralization ratio 70% was manufactured.

In this resin aqueous solution "Symuler \*fast \*yellow (SymlerFastYellow ) 8 GF (disazo yellow pigment of Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512 ) supplied ) including 20 sections, pigment slurry was manufactured. "

[0165]

volume average particle diameter dispersing this pigment slurry to 200 nm or less making use of dynamill KDL type, aqueous dispersion (pigment slurry dispersion ) was acquired.

dispersion condition uses zirconia beads of vessel volume ;0.6L, 0.5mm diameter with fill factor 80%, it is a residence time ;dispersion 150g/hr below perimeter speed ;14m/s , dispersion temperature ;30deg C and inside vessel of dispersion .

volume average particle diameter after dispersing was 175 nm .

[0166]

After dispersing, in order for nonvolatile fraction concentration of pigment slurry dispersion to become

が 7.5%になるようイオン交換水を加えた。

その分散液をオートクレーブに仕込み、温度 120 deg C、圧力 2kg/cm<sup>2</sup> で 4 時間架橋を行った。

【0167】

架橋後、蒸留して不揮発分濃度を 20%に調製し、pH8.3、体積平均粒子径 173nm の水性顔料分散体を得た。

【0168】

この水性顔料分散体は、架橋後、蒸留濃縮を行うのみで製造することができ、酸析法に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに再分散という工程を省略でき、エネルギーと手間を省力化できた。

また、廃液処理の問題もなくなった。

【0169】

自己架橋性官能基と酸性基を有する樹脂(4)の場合

1 架橋条件である中和率の測定(中和塩基は、ジメチルアミノエタノール)

樹脂溶液(4)20 部(固形分で 10 部)と、下記表 7 に示した部数のジメチルアミノエタノールとを混合し、攪拌しながらイオン交換水を添加し、全体で 200 部とした後、オートクレーブ中に仕込み、120 deg C で 4 時間架橋反応させて、架橋物の析出状態を観察した。

結果を表 7 に示す。

【0170】

【表 7】

7.5%,deionized water was added.

dispersion was inserted in autoclave , 4 hours crosslinking were done with temperature 120deg C, pressure 2kg/cm<sup>2</sup>.

[0167]

After crosslinking , distilling, it manufactured nonvolatile fraction concentration in 20%,acquired aqueous pigment dispersion of pH 8.3, volume average particle diameter 173nm .

[0168]

As for this aqueous pigment dispersion , after crosslinking , distillation concentration only isdone with to be possible fact that it produces, in comparison with acid splitting/analysis method, acid splitting/analysis, step. which filters and washes furthermore be able to abbreviate step ,redispersion , energy and labor labor reduction it was possible.

In addition, it became without either problem of waste liquid treatment .

[0169]

<Working Example 6>

In case of resin (4) which possesses self crosslinking functional group and acidic group

Measurement of neutralization ratio which is 1 crosslinking condition (As for neutral salt basis, dimethylamino ethanol )

While resin solution (4) 20 sections (With solid component 10 part ) with, mixing dimethylamino ethanol of number of parts which is shown in below-mentioned Table 7 , agitating it added the deionized water , after making 200 sections with entirety , it inserted in the autoclave , 4 hours crosslinking reaction it did with 120 deg C, observed precipitated state of crosslinked product .

Result is shown in Table 7 .

[0170]

[Table 7 ]

表 7

ジメチルエタノールアミン (部)	中和率 (%)	架橋前溶解性	架橋後溶解性
0.78	70	溶解	溶解
0.67	60	溶解	析出
0.56	50	析出	析出

上記の結果から中和率は 60%前後に最適値があることが判明した。

このため中和率を 60%とした。

【0171】

## 2 水性顔料分散体の製造

樹脂溶液(4)20 部(固形分で 10 部)、ジメチルアミノエタノール 0.67 部及びイオン交換水 59.33 部を混合し、中和率 60%の樹脂水溶液を調製した。

この樹脂水溶液中に「ファストゲン・スーパー マルーン(Fastogen Super Maroon)PSK」(大日本インキ化学工業株式会社製のペリレン顔料)20 部を加え、顔料スラリーを調製した。

【0172】

この顔料スラリーをダイノミル KDL 型を用いて体積平均粒子径が 200nm 以下まで分散させて水性分散体(顔料スラリー分散液)を得た。

分散条件は、ベッセル容量;0.6L、0.5mmφのジルコニアビーズを充填率 80%で使用し、周速;14m/s、分散液温度;30 deg C 以下、分散物のベッセル内の滞留時間;分散物 150g/hr である。

架橋前の体積平均粒子径は 89nm であった。

【0173】

分散後、顔料スラリー分散液の不揮発分濃度が 7.5%になるようイオン交換水を加えた。

As for neutralization ratio being optimum value in approximately 60% was ascertained from above-mentioned result.

Because of this neutralization ratio was done 60%.

[0171]

## Production of 2 aqueous pigment dispersion

resin solution (4) 20 sections (With solid component 10 part ), dimethylamino ethanol 0.67 section and deionized water 59.33 section were mixed, resin aqueous solution of neutralization ratio 60% was manufactured.

"Fastgen \*super \*maroon (Fastogen Super Maroon ) PSK " (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512 ) make perylene pigment ) Including 20 sections in this resin aqueous solution , pigment slurry was manufactured.

[0172]

volume average particle diameter dispersing this pigment slurry to 200 nm or less making use of dynamill KDL type, aqueous dispersion (pigment slurry dispersion ) was acquired.

dispersion condition uses zirconia beads of vessel volume ;0.6L, 0.5mm diameter with fill factor 80%, it is a residence time ;dispersion 150g/hr below perimeter speed ;14m/s , dispersion temperature ;30deg C and inside vessel of dispersion .

volume average particle diameter before crosslinking was 89 nm .

[0173]

After dispersing, in order for nonvolatile fraction concentration of pigment slurry dispersion to become

その分散液をオートクレーブに仕込み、温度 120 deg C、圧力 2kg/cm<sup>2</sup> で 4 時間架橋を行った。

【0174】

架橋後、蒸留して不揮発分濃度を 20%に調製し、pH8.2、体積平均粒子径 93nm の水性顔料分散体を得た。

【0175】

この水性顔料分散体は、架橋後、蒸留濃縮を行うのみで製造することができ、酸析法に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに再分散という工程を省略でき、エネルギーと手間を省力化できた。

また、廃液処理の問題もなくなった。

【0176】

以下の表 8 に、実施例 1~6 および比較例 1~4 で得られた水性顔料分散体の性状をまとめて示す。

【0177】

尚、表 8 中の顔料の欄において TGR は「ファストゲン・ブルー・(FastogenBlue )TGR」、カーボンはカーボンブラック#960、RTS は「ファストゲン・スーパー・マゼンタ(Fastogen Super Magenta)RTS」、4192 は「シムラー・ファースト・イエロー(Symler Fast Yellow)4192」、8GF は「シムラー・ファースト・イエロー(Symler Fast Yellow)8GF」、PSK は「ファストゲン・スーパー・マルーン(Fastogen Super Maroon)PSK」を示し、樹脂溶液の種類欄において 1、2、3、4、5 はそれぞれ合成例 1~5 で得られた樹脂溶液(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、MX-035 はニカラック MX-035 を示し、塩基/中和率の欄において TEA はトリエチルアミン、TEOHA はトリエタノールアミン、DMAE はジメチルアミノエタノールを示す。

【0178】

【表 8】

7.5%, deionized water was added.

dispersion was inserted in autoclave , 4 hours crosslinking were done with temperature 120deg C, pressure 2kg/cm<sup>2</sup>.

[0174]

After crosslinking , distilling, it manufactured nonvolatile fraction concentration in 20%, acquired aqueous pigment dispersion of pH 8.2, volume average particle diameter 93nm .

[0175]

As for this aqueous pigment dispersion , after crosslinking , distillation concentration only is done with to be possible fact that it produces, in comparison with acid splitting/analysis method, acid splitting/analysis, step. which filters and washes furthermore be able to abbreviate step , redispersion , energy and labor labor reduction it was possible.

In addition, it became without either problem of waste liquid treatment .

[0176]

Collecting properties of aqueous pigment dispersion which is acquired with Working Example 1~6 and Comparative Example 1~4 to Table 8 below, it shows.

[0177]

Furthermore resin solution which as for TGR "Fastgen \*blue \* (FastogenBlue ) TGR ", as for carbon as for carbon black #960, RTS "Fastgen \*super \*magenta (FastogenSuperMagenta ) RTS ", as for 4192 "Symuler \*fast \*yellow (SymlerFastYellow ) 4192", as for 8 GF "Symuler \*fast \*yellow (SymlerFastYellow ) 8 GF ", as for PSK shows "Fastgen \*super \*maroon (FastogenSuperMaroon ) PSK " in column of pigment in Table 8 , in column of types of resin solution as for 1, 2, 3, 4 and 5 it acquires respectively with synthesis example 1~5 (1), (2), (3), (4), (5), as for MX-035 the Nikalac MX [ ] 035 showing, As for TEA as for triethylamine , TEOHA as for triethanolamine , DMAE dimethylamino ethanol is shown in column of base /neutralization ratio .

[0178]

[Table 8]



表 8

	顔料	樹脂溶液 の種類	塩基/ 中和率 (%)	架橋前 スラリーの 不揮発分 (%)	体積平均粒子径 (nm)	
					分散後	分散体
実施例 1	TGR	1/MX-035	NaOH/60	7.5	148	146
比較例 1	TGR	1/MX-035	NaOH/60	7.5	146	155
比較例 2	TGR	1/MX-035	NaOH/40	7.5	190	520
実施例 2	カーボン	2/3	TEA/70	7.5	107	98
比較例 3	カーボン	2/3	TEA/70	7.5	108	103
実施例 3	RTS	4	TEOHA/90	7.5	165	161
比較例 4	RTS	4	TEOHA/60	7.5	195	482
実施例 4	4192	5	TEOHA/70	7.5	127	118
実施例 5	8GF	5	TEA/70	7.5	175	173
実施例 6	PSK	4	DMAE/60	7.5	89	93

## 【0179】

(市販樹脂を用いたシアンの水性顔料分散体の製造)

水性顔料分散用樹脂としてハイロス X-205L (星光化学社製のスチレン-マレイン酸樹脂、不揮発分 25%)40 部、イオン交換水 40 部及び

## 【0179】

<Reference Example 1> (Production of aqueous pigment dispersion of cyanide which uses marketing resin )

high loss X-205L ([suchirennmarein ] acid resin , nonvolatile fraction 25% of star photochemistry supplied ) 40 sections and deionized water 40 section and "Fastgen \*blue \*

「ファストゲン・ブルー・ (Fastogen Blue )TGR」 20 部を混合し、顔料スラリーを調製した。

【0180】

この顔料スラリーをダイノミル KDL 型を用いて分散し、水性顔料分散体を製造した。

分散条件は、ベッセル容量;0.6L、0.5mmφのジルコニアビーズを充填率 80%で使用し、周速;14m/s、分散液温度;40 deg C 以下、分散物のベッセル内の滞留時間;分散物 250g/hr である。

【0181】

不揮発分濃度をイオン交換水を用いて 20%に調製し、pH8.1、体積平均粒子径 171nm の水性顔料分散体を得た。

【0182】

(市販樹脂を用いたマゼンタの水性顔料分散体の製造)

「ファストゲン・ブルー・ (Fastogen Blue )TGR」の代わりに、「ファストゲン・スーパー・マゼンタ・ (Fastogen Super Magenta )RTS」を用いた以外は参考例 1 と同様に製造してマゼンタの水性顔料分散体を得た。

得られた水性顔料分散体の不揮発分は 20%、pH8.2、体積平均粒子径 198nm であった。

【0183】

(市販樹脂を用いたイエローの水性顔料分散体の製造)

「ファストゲン・ブルー・ (Fastogen Blue )TGR」の代わりに、「シムラー・ファースト・イエロー・ (Symuler Fast Yellow)4192」を用いた以外は参考例 1 と同様に製造して、イエローの水性顔料分散体を得た。

得られた水性顔料分散体の不揮発分は 20%、pH8.2、体積平均粒子径 265nm であった。

【0184】

(市販樹脂を用いたブラックの水性顔料分散体の製造)

「ファストゲン・ブルー・ (Fastogen Blue )TGR」の代わりに、カーボンブラック#960 を用いた以外は参考例 1 と同様に製造して、ブ

(FastogenBlue ) TGR " 20 sections weremixed as resin for aqueous pigment dispersion , pigment slurry was manufactured.

[0180]

this pigment slurry was dispersed making use of dynamill KDL type, aqueous pigment dispersion was produced.

dispersion condition uses zirconia beads of vessel volume ;0.6L, 0.5mm diameter with fill factor 80%, it is a residence time ;dispersion 250g/hr below perimeter speed ;14m/s , dispersion temperature ;40deg C and inside vessel of dispersion .

[0181]

nonvolatile fraction concentration was manufactured in 20% making use of deionized water , aqueous pigment dispersion of pH 8.1, volume average particle diameter 171nm was acquired.

[0182]

<Reference Example 2> (Production of aqueous pigment dispersion of magenta which uses marketing resin )

Other than using "Fastgen \*super \*magenta \* (FastogenSuperMagenta ) RTS " in place of "Fastgen \*blue \* (FastogenBlue ) TGR ", producing in same way as Reference Example 1, it acquired aqueous pigment dispersion of magenta .

nonvolatile fraction of aqueous pigment dispersion which it acquires 20%, was pH 8.2, volume average particle diameter 198nm .

[0183]

<Reference Example 3> (Production of aqueous pigment dispersion of yellow which uses marketing resin )

Other than using "Symuler \*fast \*yellow \* (SymulerFastYellow ) 4192" in place of "Fastgen \*blue \* (FastogenBlue ) TGR ", producing in same way as Reference Example 1, it acquired aqueous pigment dispersion of yellow .

nonvolatile fraction of aqueous pigment dispersion which it acquires 20%, was pH 8.2, volume average particle diameter 265nm .

[0184]

<Reference Example 4> (Production of aqueous pigment dispersion of black which uses marketing resin )

Other than using carbon black #960 in place of "Fastgen \*blue \* (FastogenBlue ) TGR ", producing in same way as Reference Example 1, it acquired aqueous pigment dispersion

ラックの水性顔料分散体を得た。

得られた水性顔料分散体の不揮発分は 20%、  
pH8.0、体積平均粒子径 140nm であった。

【0185】

(市販樹脂を用いたペリレンの水性顔料分散体の製造)

「ファストゲン・ブルー・(Fastogen Blue )TGR」の代わりに、「ファーストゲン・スーパー・マルーン PSK」を用いた以外は参考例 1 と同様に製造して、ペリレンの水性顔料分散体を得た。

得られた水性顔料分散体の不揮発分は 20%、  
pH8.3、体積平均粒子径 206nm であった。

【0186】

of black .

nonvolatile fraction of aqueous pigment dispersion which it acquires 20%, was pH 8.0, volume average particle diameter 140nm .

[0185]

<Reference Example 5> (Production of aqueous pigment dispersion of perylene which uses marketing resin )

Other than using "Fastgen \*super \*maroon PSK " in place of "Fastgen \*blue \* (FastogenBlue ) TGR ", producing in same way as Reference Example 1, it acquired aqueous pigment dispersion of perylene .

nonvolatile fraction of aqueous pigment dispersion which it acquires 20%, was pH 8.3, volume average particle diameter 206nm .

[0186]

<Working Example 7>

シアンの水性記録液の調整	
Adjustment of aqueous recording liquid of cyanide	
実施例 1 の水性顔料分散体	22 . 5 部
aqueous pigment dispersion of Working Example 1	22.5 part
エチレングリコール	5 . 0 部
ethyleneglycol	5.0 part
グリセリン	10 . 0 部
glycerine	10.0 part
イソプロピルアルコール	3 . 0 部
isopropyl alcohol	3.0 part
イオン交換水	59 . 5 部
deionized water	59.5 part

をディスパーで混合し、イエローの水性記録液を調製した。

It mixed with disperser , manufactured aqueous recording liquid of yellow .

【0187】

同様に、マゼンタ、イエロー、ブラックの水性記録液を、それぞれ実施例 3 の水性顔料分散体、実施例 4 の水性顔料分散体、実施例 2 の水性顔料分散体を用いて調整した。

【0188】

これらシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの記録液中の顔料の体積平均粒子径及び 30 日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を表 9 に示した。

【0189】

本実施例の記録液中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、さらに粒子の沈降が見られず、従来の顔料分散体に比べ、貯蔵安定性及び沈降性に非常に優れていることが明らかである。

【0190】

次に、上記記録液を用いて、市販のバブルジェット方式のプリンターを用いて、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのフルカラー記録画像を、OHP シートと、コピー紙に記録した。

この記録画像は、精細度や色濃度が高く、演色性や透明性に優れていた。

また、OHP シートに記録した画像は、透明性に優れているためにカラフルな投影図を示していた。

また、繰り返し使用しても、インクを吐出させるノズルが詰まることもなかった。

【0191】

## 参考例 1

2、3 及び 4 の水性顔料分散体を実施例 7 の水性顔料分散体の代わりに用いた以外は実施例 7 と同様に、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの水性記録液を調整した。

【0192】

これらの記録液中の顔料の体積平均粒子径及び 30 日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子

【0187】

You adjusted to similar, aqueous recording liquid of magenta, yellow, [burakku], making use of the aqueous pigment dispersion of aqueous pigment dispersion, Working Example 2 of aqueous pigment dispersion, Working Example 4 of respective Working Example 3.

【0188】

volume average particle diameter of pigment in recording liquid of these cyanide, magenta, yellow, black and after storing with room temperature between 30 days, volume average particle diameter were shown in Table 9.

【0189】

volume average particle diameter of pigment in recording liquid of this working example shows almost equal value after storing Kuramae, it is clear furthermore settling of particle not to be seen, in shelflife and sedimentary to be superior in unusual in comparison with comparing in conventional pigment dispersion.

【0190】

Next, full color recording image of yellow, magenta, cyanide, black, was recorded to transparency sheet and copy paper making use of above-mentioned recording liquid, making use of printer of commercial bubble jet system.

As for this recorded image, resolution and color concentration were high, were superior in coloring property and transparency.

In addition, image which is recorded to transparency sheet had shown the colorful projected diagram because it is superior in transparency.

In addition, repetitive use doing, ink there was not either a thing where nozzle which discharges is plugged.

【0191】

&lt;Comparative Example 5&gt;

Reference Example 1

aqueous pigment dispersion of 2, 3 and 4 other than using in place of aqueous pigment dispersion of the Working Example 7, aqueous recording liquid of cyanide, magenta, yellow, black was adjusted with as similar to the Working Example 7.

【0192】

volume average particle diameter of pigment in recording liquid of these and after storing with room temperature between 30 days, volume average particle diameter were

径を表 9 に示した。

本比較例の記録液中の顔料の体積平均粒子径は、ブラックの記録液以外は貯蔵後大きくなり、粒子の凝集を示し、貯蔵安定性が悪かった。

【0193】

次に、上記記録液を用いて、市販のバブルジェットプリンターを用いて、シアンのカラー記録画像を、OHP シートと、コピー紙に記録した。

この記録画像は、精細度や色濃度が低く、演色性や透明性に欠けていた。

また、OHP シートに記録した画像は、不透明でカラフルな投影図を示さず、OHP シートには使用できなかった。

また、繰り返し使用しているうちに、インクを吐出させるノズルが詰まり、プリンターの使用ができなくなった。

【0194】

【表 9】

shown in Table 9 .

As for volume average particle diameter of pigment in recording liquid of this Comparative Example , other than recording liquid of black after storing it became large, showed the cohesion of particle , shelflife was bad.

[0193]

Next, color recording image of cyanide , was recorded to transparency sheet and copy paper making use of above-mentioned recording liquid , making use of commercial bubble jet printer .

As for this recorded image , resolution and color concentration were low, were insufficient in coloring property and transparency .

In addition, image which is recorded to transparency sheet did not show the colorful projected diagram with opaque , could not use for transparency sheet .

In addition, repetitive use while having done, ink nozzle which discharges became impossible use of plugging , printer .

[0194]

[Table 9 ]

表 9

	カラー	体積平均粒子径 (nm)	
		貯蔵前	貯蔵後
実施例 7	シアン	1 4 5	1 4 9
	マゼンタ	1 5 8	1 6 5
	イエロー	1 1 9	1 2 1
	ブラック	9 9	9 6
比較例 5	シアン	1 7 4	2 0 2
	マゼンタ	1 9 8	2 9 7
	イエロー	2 6 8	3 5 5 (沈降)
	ブラック	1 3 8	1 4 5

【0195】

## 実施例 5

で得たイエローの水性顔料分散体 112.5 部、イオン交換水 13.5 部、イソプロピルアルコール 4.0 部及び「ジョンクリル J74」(ジョンソンワックス社製のスチレンアクリル樹脂)70.0 部をガラス棒で混合して、水性フレキシオンキを作製した。

【0196】

この水性フレキシオンキを調製するに当たっては、特にビーズミルやロール等の分散機を必要とせず、単に混合するのみで調製できたので、分散設備が不要で、分散工程や労力を短縮でき、製造時間の短縮あるいは分散エネルギーの省力化ができた。

【0197】

【0195】

&lt;Working Example 8&gt;

## Working Example 5

So aqueous pigment dispersion 112.5 part , deionized water 13.5 part , isopropyl alcohol 4.0 part of yellow which is acquired and "Joncryl J74 " (styrene acrylic resin of Johnson Wax supplied ) mixing 70.0 part with glass rod , it produced aqueous flexo ink .

【0196】

When this aqueous flexo ink is manufactured, because especially bead mill and the roll or other dispersing machine could manufacture not to need, are mixed only simply, dispersion installation being unnecessary, be able to shorten dispersing step and labor , the labor reduction of shortening or dispersion energy of production time was possible.

【0197】

上記フレキシインキを用いて、厚さ 0.05mm のアセテートフィルム上に、0.15mm の(No. 6)バーコーダーを用いて塗布展色した。

得られた展色フィルムの光沢や透明性は、下記比較例 6 の顔料を用いたフレキシインキを用いた場合より非常に優れていた。

## 【0198】

この水性フレキシインキ中の顔料の体積平均粒子径及び 30 日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を表 10 に示した。

表 10 に示した結果から、本発明の水性フレキシインキ中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、従来の分散法で得た顔料に比べ、貯蔵安定性に非常に優れていることが明らかである。

## 【0199】

Making use of above-mentioned flexo ink , application spreading/displaying color it made on acetate film of thickness 0.05mm , making use of (No.6 ) bar coater of 0.15 mm .

gloss and transparency of spread colored film which it acquires from when flexo ink which uses pigment of below-mentioned Comparative Example 6 is used was superior in unusual .

## 【0198】

volume average particle diameter of pigment in this aqueous flexo ink and after storing with room temperature between 30 days , volume average particle diameter were shown in Table 10 .

It is clear in shelflife to be superior in unusual in comparison with pigment where from result which is shown in Table 10 , the volume average particle diameter of pigment in aqueous flexo ink of this invention shows almost equal value after storing Kuramae , acquires with conventional dispersion method .

## 【0199】

## &lt;Comparative Example 6&gt;

シムラー・ファア	スト・イエロー	8 GF	15.0 部
Symuler * [faa ]	[suto ] *yellow	8 GF	15.0 part
「ジョンクリル	J 6 1」		23.0 部
<seq>Joncyl	J61*		23.0 part
( ジョンソソワ	ックス社製のスチレンアクリル樹脂 )		
<seq> [jonsonwa ] </seq>	styrene acrylic resin ) of [kkusu ] supplied		
イオン交換水			23.0 部
deionized water			23.0 part
イソプロピルアルコール			4.0 部
isopropyl alcohol			4.0 part
3 mm φ ガラスビ	ーズ		20.0 部
3 mm diameter [garasubi ]	[zu ]		20.0 part

を、ポリエチレン製ビンに計り取り、ペイントコンディショナーを用いて 2 時間分散させた後、「ジョンクリル J74」(ジョンソンワックス社製のスチレンアクリル樹脂)70.0 部及びイオン交換水 65.0 部を追加し、ペイントコンディショナーを用いて 10 分間分散させて、フレキシインキを作製した。

## 【0200】

このフレキシインキを調製するに当たっては、ペイントコンディショナーで 2 時間分散させるために、分散設備が必要で、分散させるための労力やエネルギーを必要とし、製造コストがかかった。

## 【0201】

上記フレキシインキを用いて、厚さ 0.05mm のアセテートフィルム上に、0.15mm の(No. 6)バーコーダーを用いて塗布展色した。

得られた展色フィルムの光沢や透明性は、実施例 7 のフレキシインキを用いた場合よりも劣っていた。

## 【0202】

このフレキシインキの顔料の体積平均粒子径及び 30 日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を表 10 に示した。

表 10 に示した結果から、本比較例の水性フレキシインキ中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵後大きくなり凝集の傾向を示し、さらに二ス分かれが見られ、安定性が悪かった。

## 【0203】

## 【表 10】

You measured in polyethylene bottle , 2 hours dispersion later, "Joncryl J74 " (styrene acrylic resin of Johnson Wax supplied ) you added 70.0 part and deionized water 65.0 part making use of paint conditioner , 10 min dispersing making use of paint conditioner , you produced flexo ink .

## [0200]

When this flexo ink is manufactured, in order 2 hours to disperse with the paint conditioner , dispersion installation being necessary, labor and energy in order to disperse were needed, production cost caught.

## [0201]

Making use of above-mentioned flexo ink , application spreading/displaying color it made on acetate film of thickness 0.05mm , making use of (No.6 ) bar coater of 0.15 mm .

gloss and transparency of spread colored film which it acquires was inferior in comparison with when flexo ink of Working Example 7 is used.

## [0202]

volume average particle diameter of pigment of this flexo ink and after storing with room temperature between 30 days , volume average particle diameter were shown in Table 10 .

From result which is shown in Table 10 , volume average particle diameter of pigment in aqueous flexo ink of this Comparative Example after storing became large and showed the tendency of cohesion, furthermore could see varnish separation, the stability was bad.

## [0203]

## [Table 10]



表 1 0

	体積平均粒子径 (nm)	
	貯蔵前	貯蔵後
実施例 8	1 7 8	1 7 2
比較例 6	2 1 0	2 4 5

【0204】

「ウオーターゾール S-751」(大日本インキ化学工業株式会社製の不揮発分 50%の焼き付け塗料用水溶性アクリル樹脂)56部(固形分で 28部)と、「サイメル 303」(三井サイアナミッド社製の有効成分 98%のメチルエーテル化メラミン樹脂)12.25部(固形分で 12部)と、実施例 6 で得たペリレンの水性顔料分散体 100部(固形分で 20部)とを配合し、水を加えて不揮発分が 24%になるように希釈して、水溶性焼き付けアクリル樹脂塗料を調製した。

【0205】

この塗料を 50 deg C で 7 日間恒温層で保存して長期の貯蔵安定性試験を行った。

塗料中の顔料の体積平均粒子径は、表 11 に示したとおり貯蔵前後で変化なく安定性に優れていた。

【0206】

この塗料を、「BT-144 処理鋼板」(日本パーカーライジング社製の磷酸亜鉛処理鋼板)に膜厚が  $20 \pm 2 \mu\text{m}$  となるように、パーコーターを用いて塗装し、10 分セッティング後、150 deg C にて 20 分間焼き付けを行って、試験片

[0204]

&lt;Working Example 9&gt;

"Watersol S-751 " (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512 ) make water soluble acrylic resin for bake-on paint of nonvolatile fraction 50% ) 56 sections (With solid component 28 sections) with, "Cymel 303 " (methyl etherified melamine resin of active ingredient 98% of Mitsui Cytec, Ltd. supplied ) 12.25 sections (With solid component 12 sections) with, it combined aqueous pigment dispersion 100 parts (With solid component 20 sections) of perylene which is acquired with Working Example 6, in order for nonvolatile fraction to become 24%, including water diluting, it manufactured water solubility baking acrylic resin paint .

[0205]

With 50 deg C retaining this paint with 7 day constant temperature layer , it tested long period shelflife .

volume average particle diameter of pigment in paint , as shown in Table 11 , after the storing Kuramae was superior in stability without change.

[0206]

this paint , in order film thickness  $20 \pm$  to become  $2 \mu\text{m}$  in "BT-144 treatment steel plate "(zinc phosphate-treated steel plate of Japan per car Lai Ging supplied ), coating was done making use of bar coater , 10 min setting later, 20 min baking were done with 150 deg C, test piece was produced.

を作製した。

【0207】

上記試験片を用いて次のように耐水性の評価を行った。

試験片を、温度 50 deg C の水に浸漬し、96 時間後にブリストアの発生具合を目視にて判定した。

ブリストアは、全く発生せず、非常に耐水性の優れた塗膜が得られた。

このことから、この水性顔料分散体化顔料の耐水性も優れていることが明かであった。

【0208】

また、この塗料を、コロナ放電処理 PET フィルムに膜厚が  $10 \pm 1 \mu\text{m}$  となるように、バーコーターを用いて塗装し、10 分セッティング後、150 deg C にて 20 分間焼き付けを行って、試験片を作製し、塗膜の光沢をヘイズグロスメーターを用いて 60° 光沢を測定した。

光沢は、非常に高く、鮮明性に優れた塗膜が得られた。

【0209】

#### 実施例 6

のペリレンの水性顔料分散体の代わりに、参考例 5 のペリレンの水性顔料分散体を使用した以外は実施例 9 と同様に水性塗料を調製し、貯蔵安定性、耐水性及び光沢の評価を行った。

表 11 に示すとおり、貯蔵後の顔料の粒径が大きくなり凝集を起こし貯蔵安定性が悪かった。

また、耐水性試験の結果、ブリストアが発生し耐水性が悪く、塗膜の光沢も実施例 9 より劣っていた。

【0210】

#### 実施例 6

の水性顔料分散体の代わりに、実施例 3 のマゼンタの水性顔料分散体を使用した以外は実施例 9 と同様に水性塗料を調製し、貯蔵安定性、耐水性及び光沢の評価を行った表 11 に示

【0207】

Making use of above-mentioned test piece following way you appraised water resistance .

test piece , was soaked in water of temperature 50deg C, 96 hours later the occurrence condition of blister was decided with visual .

blister did not occur completely, coating where water resistance is superior in unusual acquired.

From now on, it was clear also for water resistance of this aqueous pigment dispersion conversion pigment to be superior.

【0208】

In addition, this paint , in order film thickness 10 +/- to become  $1 \mu\text{m}$  in corona treatment PET film , coating was done making use of bar coater , 10 min setting later, 20 min baking were done with 150 deg C, test piece was produced, 60 degree gloss were measured gloss of coating making use of haze gloss meter .

coating which gloss , is high in unusual , is superior in the clarity acquired.

【0209】

<Comparative Example 7>

#### Working Example 6

In place of aqueous pigment dispersion of perylene , other than using aqueous pigment dispersion of the perylene of Reference Example 5, it manufactured water based paint in same way as the Working Example 9, appraised shelflife , water resistance and gloss .

As shown in Table 11 , particle diameter of pigment after storing became large and cohesion happened and shelflife was bad.

In addition, result of water resistance test , blister occurred and water resistance was bad, also gloss of coating was inferior from Working Example 9.

【0210】

<Working Example 10>

#### Working Example 6

As shown in Table 11 which in place of aqueous pigment dispersion , other than using aqueous pigment dispersion of magenta of Working Example 3, manufactured water based paint in the same way as Working Example 9, appraised

すとお、貯蔵前後の顔料の粒径に変化がなく貯蔵安定性に優れていた。

また、耐水性試験の結果、ブリスターの発生がなく耐水性に優れ、塗膜の光沢も優れていた。

【0211】

#### 実施例 6

の水性顔料分散体の代わりに、参考例 2 の水性顔料分散体を使用した以外は実施例 9 と同様に水性塗料を調製し、貯蔵安定性、耐水性及び光沢の評価を行った。

表-5 に示すとお、貯蔵後の顔料の粒径が大きくなり凝集を起こし貯蔵安定性が悪かった。

また、耐水性試験の結果、ブリスターが発生し耐水性が悪く、塗膜の光沢も実施例 10 より劣っていた。

【0212】

【表 11】

shelflife , water resistance and gloss , there wasnot change in particle diameter of pigment after storing Kuramae and wassuperior in shelflife .

In addition, result of water resistance test , there was not occurrence of the blister and was superior in water resistance , also gloss of coating wassuperior.

[0211]

<Comparative Example 8>

#### Working Example 6

Other than using aqueous pigment dispersion of Reference Example 2 in place of aqueous pigment dispersion , itmanufactured water based paint in same way as Working Example 9, appraised the shelflife , water resistance and gloss .

As chart - shown in 5, particle diameter of pigment after storing becamelarge and cohesion happened and shelflife was bad.

In addition, result of water resistance test , blister occurred and water resistance wasbad, also gloss of coating was inferior from Working Example 10.

[0212]

[Table 11 ]

表 1 1

	水性顔料分散体	光沢 60°	耐水性	体積平均粒子径 (nm)	
				貯蔵前	貯蔵後
実施例 9	実施例 6 (ペリレン)	93	◎	96	91
比較例 7	参考例 5 (ペリレン)	78	×	210	320
実施例 10	実施例 3 (マゼンタ)	90	◎	173	161
比較例 8	参考例 2 (マゼンタ)	82	×	189	360

## 【0213】

## 評価基準

- ◎:全く異常なし。
- :わずかにブリストアの発生が認められた。
- △:かなりのブリストアの発生が認められた。
- ×:試験片の全面にブリストアが発生した。

貯蔵試験条件:50 deg C の恒温層に 7 日間貯蔵

## 【0214】

## 【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、酸析、再分散という工程がなくとも、顔料分散性や貯蔵安定性に優れる水性顔料分散体が容易に製造でき、製造工程が短く、エネルギーや労力が削減できるという利点がある。

得られた水性顔料分散体は、水性インキ、水性記録液、水性塗料なども水性着色液に好適に用いることができる。

## [0213]

## Appraisal standard

- \*: completely abnormality-free .
- O: it could recognize occurrence of blister barely.
- It could recognize occurrence of \*: considerable blister .
- blister occurred in entire surface of X :test piece .

In constant temperature layer of storage test condition :50deg C 7 day storage

## [0214]

## [Effects of the Invention ]

According to manufacturing method of this invention , acid splitting/analysis, also without being a step , redispersion , be able to produce aqueous pigment dispersion which is superior in pigment dispersion property and shelflife easily, there is a benefit that the production step is short, can reduce energy and labor .

aqueous pigment dispersion which it acquires can use for ideal also aqueous ink , aqueous recording liquid , water based paint etc in aqueous coloration liquid .